



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484486 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200780025664.1

代理人 肖善强 南霆

(22) 申请日 2007.07.05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C08F 265/04* (2006.01)

06014011.8 2006.07.06 EP

*C08F 299/04* (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 寿建宏

2009.01.06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/005961 2007.07.05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/003496 EN 2008.01.10

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 约翰·弗朗兹·格拉迪·安东尼厄斯·詹森

罗纳德·艾沃·卡格尔

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

权利要求书 7 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分组合物,所述双组分组合物包括第一组分和第二组分,所述双组分组合物中,所述第一组分是树脂组合物,所述树脂组合物包括不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂、锰化合物和含硫醇化合物,所述锰与所述含硫醇化合物中的硫醇基团的摩尔比为 4 : 1 至 1 : 1500 ; 所述第二组分包括具有式 ROOH 的过氧化合物,上式中, R 是氢或可选被取代的烷基。

1. 一种双组分组合体,所述双组分组合体包括第一组分和第二组分,其中,所述第一组分是树脂组合体,所述树脂组合体包括不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂、锰化合物和含硫醇化合物,所述锰与所述含硫醇化合物中的硫醇基团的摩尔比为 4 : 1 至 1 : 1500 ;所述第二组分包括具有式 ROOH 的过氧化物,上式中, R 是氢或烷基。

2. 如权利要求 1 所述的双组分组合体,其特征在于,所述锰化合物是羧酸锰和乙酰乙酸锰。

3. 如权利要求 1 至 2 中任意一项所述的双组分组合体,其特征在于,在所述树脂组合体的所述含硫醇化合物中的硫醇是脂族硫醇。

4. 如权利要求 3 所述的双组分组合体,其特征在于,所述脂族硫醇是  $\alpha$ -巯基乙酸酯、 $\beta$ -巯基丙酸酯、或其衍生物或混合物。

5. 如权利要求 1、2 和 4 中任意一项所述的双组分组合体,其特征在于,在所述树脂组合体中,所述含硫醇化合物的硫醇官能度  $\geq 2$ 。

6. 如权利要求 3 中所述的双组分组合体,其特征在于,在所述树脂组合体中,所述含硫醇化合物的硫醇官能度  $\geq 2$ 。

7. 如权利要求 1、2、4 和 6 中任意一项所述的双组分组合体,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

8. 如权利要求 3 所述的双组分组合体,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

9. 如权利要求 5 所述的双组分组合体,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

10. 如权利要求 1、2、4、6、8 和 9 中任意一项所述的双组分组合体,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合体的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

11. 如权利要求 3 所述的双组分组合体,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合体的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

12. 如权利要求 5 所述的双组分组合体,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合体的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

13. 如权利要求 7 所述的双组分组合体,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合体的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

14. 如权利要求 1、2、4、6、8、9、11、12 和 13 中任意一项所述的双组分组合体,其特征在于,所述树脂组合体还包括碱。

15. 如权利要求 3 所述的双组分组合体,其特征在于,所述树脂组合体还包括碱。

16. 如权利要求 5 所述的双组分组合体,其特征在于,所述树脂组合体还包括碱。

17. 如权利要求 7 所述的双组分组合体,其特征在于,所述树脂组合体还包括碱。

18. 如权利要求 10 所述的双组分组合体,其特征在于,所述树脂组合体还包括碱。

19. 如权利要求 14 中所述的双组分组合体,其特征在于,所述碱是  $pK_a \geq 10$  的有机碱,或者所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。

20. 如权利要求 19 所述的双组分组合体,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是含氮化合物。

21. 如权利要求 19 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是叔胺。
22. 如权利要求 15 至 18 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是  $pK_a \geq 10$  的有机碱,或者所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。
23. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是含氮化合物。
24. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是叔胺。
25. 如权利要求 19 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。
26. 如权利要求 19 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是羧酸钾。
27. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。
28. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。
29. 如权利要求 15-21 中任意一项或者权利要求 23-26 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。
30. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。
31. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。
32. 如权利要求 29 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。
33. 如权利要求 15-21 中任意一项或者权利要求 23-28 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。
34. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。
35. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。
36. 如权利要求 29 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。
37. 如权利要求 33 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。
38. 如权利要求 15-21 中任意一项或者权利要求 23-28 中任意一项或者如权利要求 30-32 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。
39. 如权利要求 1、2、4、6、8、9、11、12、13、15、16、17、18、19、20、21、23、24、25、26、27、28、30、31、32、34、35、36 和 37 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
40. 如权利要求 3 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
41. 如权利要求 5 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。

42. 如权利要求 7 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
43. 如权利要求 10 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
44. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
45. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
46. 如权利要求 29 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
47. 如权利要求 33 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
48. 如权利要求 38 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
49. 如权利要求 1、2、4、6、8、9、11、12、13、15、16、17、18、19、20、21、23、24、25、26、27、28、30、31、32、34、35、36、37、40、41、42、43、44、45、46、47 和 48 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
50. 如权利要求 3 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
51. 如权利要求 5 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
52. 如权利要求 7 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
53. 如权利要求 10 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
54. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
55. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
56. 如权利要求 33 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
57. 如权利要求 38 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
58. 如权利要求 39 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
59. 如权利要求 1、2、4、6、8、9、11、12、13、15、16、17、18、19、20、21、23、24、25、26、27、28、30、31、32、34、35、36、37、40、41、42、43、44、45、46、47、48、50、51、52、53、54、55、56、57 和 58 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
60. 如权利要求 3 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
61. 如权利要求 5 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
62. 如权利要求 7 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
63. 如权利要求 10 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
64. 如权利要求 14 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
65. 如权利要求 22 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
66. 如权利要求 33 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
67. 如权利要求 38 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
68. 如权利要求 39 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
69. 如权利要求 49 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
70. 一种自由基固化树脂组合物的方法,其特征在于,从根据权利要求 1 至 69 中任意一项所述的双组分组合物出发进行固化。
71. 如权利要求 70 所述的方法,其中,所述固化在如下温度下实现,所述温度在 -20 至 +200°C 范围内。
72. 一种固化物品或结构部件,其由权利要求 1 至 69 中任意一项所述的双组分组合物得到。
73. 一种双组分组合物,所述双组分组合物包括第一组分和第二组分,其中,所述第一

组分是树脂组合物,所述树脂组合物包括不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂、锰化合物和含硫醇化合物,所述锰与所述含硫醇化合物中的硫醇基团的摩尔比为 4 : 1 至 1 : 1500 ;所述第二组分包括具有式 ROOH 的过氧化物,上式中, R 是取代的烷基。

74. 如权利要求 73 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰化合物是羧酸锰和乙酰乙酸锰。

75. 如权利要求 73 至 74 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,在所述树脂组合物的所述含硫醇化合物中的硫醇是脂族硫醇。

76. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述脂族硫醇是  $\alpha$ -巯基乙酸酯、 $\beta$ -巯基丙酸酯、或其衍生物或混合物。

77. 如权利要求 73、74 和 76 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,在所述树脂组合物中,所述含硫醇化合物的硫醇官能度  $\geq 2$ 。

78. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,在所述树脂组合物中,所述含硫醇化合物的硫醇官能度  $\geq 2$ 。

79. 如权利要求 73、74、76 和 78 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

80. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

81. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰化合物的含量为至少 0.05mmol 锰 / (kg 初级树脂体系)。

82. 如权利要求 73、74、76、78、80 和 81 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

83. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

84. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

85. 如权利要求 79 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物的用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。

86. 如权利要求 73、74、76、78、80、81、83、84 和 85 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物还包括碱。

87. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物还包括碱。

88. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物还包括碱。

89. 如权利要求 79 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物还包括碱。

90. 如权利要求 82 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物还包括碱。

91. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是  $pK_a \geq 10$  的有机碱,或者所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。

92. 如权利要求 91 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是含氮化合物。

93. 如权利要求 91 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是叔胺。

94. 如权利要求 87 至 90 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是  $pK_a \geq 10$  的有机碱,或者所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。

95. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是含氮化合物。

96. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述  $pK_a \geq 10$  的有机碱是叔胺。

97. 如权利要求 91 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。

98. 如权利要求 91 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱是羧酸钾。

99. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。

100. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。

101. 如权利要求 87-93 中任意一项或者权利要求 95-98 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述碱的含量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。

102. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。

103. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。

104. 如权利要求 101 所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。

105. 如权利要求 87-93 中任意一项或者权利要求 95-100 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 3 : 1 至 1 : 1500。

106. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。

107. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。

108. 如权利要求 101 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。

109. 如权利要求 105 所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。

110. 如权利要求 87-93 中任意一项或者权利要求 95-100 中任意一项或者如权利要求 102-104 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述含硫醇化合物中的硫醇基团与所述碱中的碱性官能团的摩尔比为 55 : 1 至 1 : 40。

111. 如权利要求 73、74、76、78、80、81、83、84、85、87、88、89、90、91、92、93、95、96、97、98、99、100、102、103、104、106、107、108 和 109 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。

112. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。

113. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。

114. 如权利要求 79 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。

115. 如权利要求 82 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
116. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
117. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
118. 如权利要求 101 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
119. 如权利要求 105 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
120. 如权利要求 110 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物不包含 LiCl。
121. 如权利要求 73、74、76、78、80、81、83、84、85、87、88、89、90、91、92、93、95、96、97、98、99、100、102、103、104、106、107、108、109、112、113、114、115、116、117、118、119 和 120 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
122. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
123. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
124. 如权利要求 79 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
125. 如权利要求 82 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
126. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
127. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
128. 如权利要求 105 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
129. 如权利要求 110 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
130. 如权利要求 111 所述的双组分组合物,其特征在于,所述过氧化物是过酮。
131. 如权利要求 73、74、76、78、80、81、83、84、85、87、88、89、90、91、92、93、95、96、97、98、99、100、102、103、104、106、107、108、109、112、113、114、115、116、117、118、119、120、122、123、124、125、126、127、128、129 和 130 中任意一项所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
132. 如权利要求 75 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
133. 如权利要求 77 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
134. 如权利要求 79 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
135. 如权利要求 82 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
136. 如权利要求 86 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
137. 如权利要求 94 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
138. 如权利要求 105 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
139. 如权利要求 110 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。
140. 如权利要求 111 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含

钴。

141. 如权利要求 121 所述的双组分组合物,其特征在于,所述树脂组合物基本上不含钴。

142. 一种自由基固化树脂组合物,其特征在于,从根据权利要求 73 至 141 中任意一项所述的双组分组合物出发进行固化。

143. 如权利要求 142 所述的方法,其中,所述固化在如下温度下实现,所述温度在 -20 至 +200°C 范围内。

144. 一种固化物品或结构部件,其由权利要求 73 至 141 中任意一项所述的双组分组合物得到。

## 不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂组合物

[0001] 本发明涉及一种双组分组合物,所述组合物包括第一组分和第二组分,其中,所述第一组分包含不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂;所述第二组分包括具有式 ROOH 的过氧化物,上式中 R 是氢或可被取代的烷基。具体地,本发明涉及一种用于结构部件的双组分不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂组合物。

[0002] 本发明进一步还涉及由上述双组分组合物制造的物品和结构部件。最后,本发明还涉及固化上述双组分组合物的方法。

[0003] 本文中提到的物品和结构部件被认为具有至少 0.5mm 的厚度和适当的机械性质。此处提到的术语“物品和结构部件”还包括经固化的树脂组合物,该经固化的树脂组合物用在化学锚接、建筑材料、屋面材料、地板材料、风车扇叶、容器、桶、管、机车部件、船等领域中。

[0004] 本文中所述的术语“双组分体系”指其中两个单独的组分(A和B)在空间上彼此隔离(例如被隔离在单独的管筒等容器之中)的体系,并且意欲包括其中上述两个单独组分(A和B)中的任意一个还可以包括其它单独组分的任意体系。在使用该体系的时刻再将各组分组合在一起。

[0005] 在固化不饱和聚酯树脂或乙烯基酯时,各类树脂通常在过氧化物的影响下固化,凝胶时间是固化性质的一个非常重要的特征。另外,从到达凝胶时间至到达峰温所需时间以及峰温的水平(较高的峰温通常导致固化更好)也很重要。除此以外,在固化过程中得到的物品和/或结构部件的机械性质当然也很重要。本文中,凝胶时间表示在树脂的固化阶段中温度由 25°C 增加到 35°C 经历的时间段。通常这与树脂的流动性(或粘度)处于该树脂可以容易加工范围内的时间相对应。例如,在闭模操作中,已知这个时间段是非常重要的。因此,术语“良好的固化性质”反映了,树脂组合物具有适当的凝胶时间性质,即待固化树脂在固化的第一阶段中应当保持足够的流动性可接受的时间。对于良好的固化性质,凝胶时间相当短(即几分钟至几十分钟)是很重要的。由于工艺效率以及为了实现结果,本领域技术人员总是试图寻找实现凝胶时间最小化同时保持最终固化产品良好机械性质的方案。另外,本领域技术人员还总是试图寻找一种具有良好储存稳定性的可固化树脂组合物,即这种可固化树脂组合物在树脂组合物的制造后、进行固化前能稳定存贮(即保持其处理性质而未凝胶化)至少一周。

[0006] 在树脂组合物固化后得到的物品中,苯乙烯的含量是决定固化体系如何有效的一个重要因素。优选地,固化后苯乙烯的残余量尽可能低,因为这暗示了这个固化非常有效。而且,苯乙烯的残余量较低导致苯乙烯的排放量较低,这从环境观点出发是有利的。通常对小型物品实施后固化,从而减少小型物品中的苯乙烯含量。后固化通常通过如下实现:将物品储存在高温下,例如储存在 80°C 下,至少 24 小时。

[0007] 而且,从环境原因出发,树脂中存在钴是不太好的。

[0008] 在一篇令人感兴趣的文章中,W. D. Cook 等在 Polym. Int. Vol. 50, 2001, 129-134 页中描述了在不饱和聚酯树脂的固化期间,控制凝胶时间和放热行为的各个方面。他们还展示了在这种树脂的固化期间,放热行为可以如何发展。

[0009] 本文中提到的术语“凝胶时间偏移”(gel-time drift)(对于具体选定的时间段,例如,30天或60天)反映以下现象,即当固化在另一个时间点进行而不是在固化参考标准时刻(例如在制备树脂之后24小时)进行时,所观察到的凝胶时间与在参照点的凝胶时间之间的差异。对于不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂,它们通常可以在过氧化物的影响下固化,凝胶时间表示在树脂的固化阶段中温度由25℃增加到35℃经历的时间段。通常这与树脂的流动性(或粘度)处于该树脂可以容易加工范围内的时间相对应。例如,在闭模操作中,已知这个时间段是非常重要的。凝胶时间偏移越小,树脂行为(和固化材料的所得性质)的可预测性越好。

[0010] 凝胶时间偏移(此后称为:“Gtd”)可以用下式来表示:

$$[0011] \quad Gtd = (T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C 在第 } y \text{ 天}} - T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C 在混合后}}) / T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C 在混合后}} \times 100\% \quad (\text{式 } 1)$$

[0012] 在这个式中, $T_{25 \rightarrow 35^\circ\text{C}}$ (也可以用 $T_{\text{凝胶}}$ 表示)如上所述表示在树脂的固化阶段中温度由25℃增加到35℃经历的时间段。另一参数“在第y天”表示,在制备树脂多少天后进行固化。

[0013] 所有聚酯树脂的性质在从制备直到最终固化的时间内发生一些变化。这种变化变得可见的特征之一是凝胶时间偏移。本领域现有技术中的不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂体系通常通过引发体系固化。一般而言,这种不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂体系在过氧化物的影响下固化并由存在的金属化合物(尤其是,钴盐)作为促进剂来促进(通常预促进)。环烷酸钴和辛酸钴是广泛使用的促进剂。除了促进剂以外,聚酯树脂通常还包含自由基抑制剂以确保树脂体系不会过早凝胶化(即,确保它们具有良好的储存稳定性)。此外,自由基抑制剂被用于确保树脂体系具有适当的凝胶时间和/或用于将树脂体系的凝胶时间调整到甚至更合适的值。

[0014] 最一般地,现有技术中不饱和聚酯树脂等通过过氧化物的氧化还原反应进行的聚合引发是通过组合的钴化合物和其它促进剂来促进或预促进的。

[0015] M. Malik 等在 J. M. S. -Rev. Macromol. Chem. Phys., C40 (2&3), p. 139-165 (2000) 中的一篇综述文章对这些树脂体系现有状况进行了很好的综述。

[0016] 的确,迄今为止,在文献中对凝胶时间偏移现象的关注相当少。到目前为止,文献大部分关注缩短凝胶时间方面,和改善树脂可使用时间(pot-life)或保存期限(shelf life)。然而,后一方面与凝胶时间偏移方面不是必然相关的,因此,直到现在,文献对于改善(即降低)凝胶时间偏移的可能方案提出的建议非常少。

[0017] 因此,对于作为本领域现有技术一部分的不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂,仍需要找到具有新型促进剂组合的树脂体系,这些树脂体系可以采用氢过氧化物作为第二组分固化。而且,从环境原因出发,树脂中存在钴是不太好的。

[0018] 令人惊讶地,现在本发明人发现通过使用含有第一组分A和第二组分B的双组分组合物甚至无需后固化就可以获得苯乙烯残余量很低的固化物品,所述双组分组合物中,第一组分是树脂组合物,所述树脂组合物包括不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂、锰化合物和含硫醇化合物,所述锰与所述含硫醇化合物中的硫醇基团的摩尔比为4:1至1:1500;第二组分包括具有式ROOH的过氧化物,上式中,R是氢或可选被取代的烷基。而且,还可以获得很低的苯甲醛残余量。而且,可以获得无色且不发粘的物品。另外,可以配制仅具有略微凝胶时间偏移趋势的双组分组合物。

[0019] US-A-5235010 公开了一种用于固化不饱和聚酯树脂的促进剂组合物,所述组合物包括至少两种选自如下组的不同金属的至少两种盐的配合物:锂、镁、锰、铜、钴、钒和铁;并且包括能够与上述金属盐形成金属配合物的有机含氧化合物,这种有机含氧化合物包括至少一个选自如下的官能团:醛基、酮基、醚基、酯基或醇基。这种固化可以采用已知用于不饱和聚酯的传统过氧化物引发剂来实现,所述过氧化物引发剂例如为甲基乙基甲酮过氧化物或乙酰丙酮过氧化物。而且,在固化过程期间可以存在其它物质,包括硫醇和含氮化合物。在实施例 12 中,在含有乙酸锰、氯化锂、二乙二醇、乙酰丙酮和硫醇加合物的促进剂组合物的存在下,采用甲基乙基甲酮过氧化物或乙酰丙酮过氧化物对不饱和聚酯树脂进行固化。这篇对比文献并未教导,在没有氯化锂的情况下,采用锰化合物和含硫醇化合物也可以实现促进。与此相反,这篇对比文献教导将乙酸锰(实施例 12)加入含有氯化锂和硫醇(实施例 11)的促进剂中导致凝胶时间增加,即 Mn 作为阻滞剂。

[0020] US-A-4429092 描述了在铜和锡聚合加速剂、伯硫醇链转移剂和过氧酯的存在下固化乙烯基酯树脂。在实验部分,采用乙酸锰(表 4)替代铜和锡导致根本不固化。

[0021] 包含在本发明的双组分组合物中的不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂适于从本领域技术人员已知的不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂中选择。适于在本发明的树脂中作为主体树脂体系的不饱和聚酯或乙烯基酯树脂的实例根据 Malik 等的分类,分为如下几类:

[0022] (1) 邻位树脂:这些基于邻苯二甲酸酐、马来酸酐或富马酸和二醇,所述二醇例如为 1,2-丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇或氢化的双酚-A。通常,1,2-丙二醇的衍生物与诸如苯乙烯的反应性稀释剂组合使用;

[0023] (2) 间位树脂:这些由间苯二甲酸、马来酸酐或富马酸和二醇制备。这种树脂可以包含比邻位树脂更高比例的反应性稀释剂;

[0024] (3) 双酚 A 富马酸酯:这些基于乙氧基化的双酚-A 和富马酸;

[0025] (4) 氯茵酸酯(chlorendic):其是在 UP 树脂的制备时由含氯/溴的酸酐或苯酚制备的树脂;

[0026] (5) 乙烯基酯树脂:这些是最常使用的树脂,因为它们耐水解性和优异的机械性质以及它们的低苯乙烯排放量,这些树脂仅在末端具有不饱和位点,其通过环氧树脂(例如双酚-A 的二缩水甘油基醚、热塑性酚醛树脂型(phenol-novolac type)环氧化物或基于四溴双酚-A 的环氧化物)与(甲基)丙烯酸的反应来引入。还可以使用(甲基)丙烯酰胺来替代(甲基)丙烯酸。

[0027] 除了这些类树脂以外,还可以用所谓的二环戊二烯(DCPD)树脂作为不饱和聚酯树脂。

[0028] 本文中所述的乙烯基酯树脂是(甲基)丙烯酸酯官能化的树脂。除了 Malik 等人描述的乙烯基酯树脂以外,还可以使用乙烯基酯聚氨酯树脂(也被称为聚氨酯甲基丙烯酸酯树脂)作为乙烯基酯树脂。优选地,本发明中使用的乙烯基酯树脂是通过环氧树脂与(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酰胺的酯化作用得到的树脂。

[0029] 例如为了达到较低的酸值、羟值或酸酐值,或为了在主链中插入柔性单元从而变得更柔软等目的,可以根据本领域技术人员已知的方法对适用于本发明上下文中的所有这些树脂进行改性。DCPD 类型的树脂通过如下获得:将以上类型的树脂中的任意一种通过与环戊二烯进行 Diels-Alder 反应进行改性;或者首先使马来酸酐与二环戊二烯反应,接着

如上所述制造树脂。

[0030] 当然,树脂中可以存在可通过与过氧化物的反应固化的其它反应性基团,例如源自衣康酸、柠康酸或烯丙基基团等的反应性基团。因此,在本发明中使用的不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂可以包含溶剂。所述溶剂在固化步骤期间对树脂体系可以是惰性的或者对其具有反应性。特别优选反应性溶剂。适当的反应性溶剂的实例是苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺。

[0031] 在本发明上下文中使用的不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂可以是上述树脂中的任意一类,但优选选自 DCPD-树脂、间苯二甲酸树脂和邻苯二甲酸树脂和乙烯基酯树脂。属于上述树脂组的树脂的更详细的实例已列在本说明书的前面部分中。更具体地,所述树脂是优选选自 DCPD-树脂、间苯二甲酸树脂和邻苯二甲酸树脂的不饱和聚酯树脂。

[0032] 在所述第一组分的树脂组合物中,树脂组合物的酸值优选在 0.001 至 300mg KOH/(g 树脂组合物)的范围内。本文中所用的树脂组合物的酸值根据 ISO 2114-2000 以滴定方式进行测定。优选地,不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂的分子量在 500 至 200,000g/mol 的范围内。本文中所用树脂的分子量根据 ISO 13885-1 采用凝胶渗透色谱进行测定。

[0033] 所述树脂组合物通常包含小于 5wt% 的水。

[0034] 在本发明的上下文中,所有种类的锰化合物都可以使用。根据本发明,存在于所述树脂组合物中的锰化合物优选是锰盐或锰配合物。更优选地,锰化合物是锰<sup>2+</sup>盐或锰<sup>2+</sup>配合物或锰<sup>3+</sup>盐或锰<sup>3+</sup>配合物。甚至更优选地,锰化合物是锰<sup>2+</sup>盐或锰<sup>3+</sup>盐。锰<sup>2+</sup>盐优选是有机锰<sup>2+</sup>盐。锰<sup>3+</sup>盐优选是有机锰<sup>3+</sup>盐。有机锰<sup>2+</sup>盐或有机锰<sup>3+</sup>盐优选是羧酸锰或乙酰乙酸锰。清楚可见,可以采用锰化合物的混合物替代单一的锰化合物。

[0035] 锰化合物优选存在于树脂组合物中,其含量为至少 0.05mmol 锰/(kg 初级树脂体系)。锰含量的上限并不重要,但是出于成本效益的考虑,所应用的浓度当然不会极高。一般而言,锰化合物在初级树脂体系中的浓度小于 30mmol 锰/(kg 初级树脂体系)。

[0036] 为了理解本发明,并为了正确评估锰化合物存在于树脂组合物中的用量,本文中使用的术语“初级树脂体系”被理解为树脂的总重,但不包括任何当将树脂体系应用于所希望用途时可能使用的填料。因此,初级树脂体系由以下组分组成:不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂;存在于树脂中的可溶于树脂中的任何添加剂(除了在固化前很短时间内加入的过氧化物组分以外),诸如促进剂、加速剂、抑制剂、光滑剂(low profile agent)、着色剂(染料)、触变剂、脱模剂等;以及通常可以存在于所述树脂中的苯乙烯和/或其它溶剂。可溶于树脂中的添加剂的用量通常可以为初级树脂体系的 1-25wt%;苯乙烯和/或其它溶剂的量可以例如高达初级树脂体系的 50wt%。然而,初级树脂体系明确不包括不能溶于其中的化合物,例如,填料(例如,玻璃或碳纤维)、滑石、粘土、固体颜料(例如,二氧化钛(钛白))、阻燃剂(例如,氢氧化铝)等。

[0037] 在树脂组合物的含硫醇化合物中,硫醇优选为脂族硫醇,更优选为伯脂族硫醇。脂族硫醇优选为  $\alpha$ -巯基乙酸酯、 $\beta$ -巯基丙酸酯、或其衍生物或混合物。含硫醇化合物的硫醇官能度优选  $\geq 2$ ,更优选  $\geq 3$ 。

[0038] 优选地,含硫醇化合物地用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算为 0.01 至 10 重量%。更优选地,含硫醇化合物的用量为 0.1 至 2 重量%,甚至更优选为 0.25 重量%至 1.5 重量%。

[0039] 在本发明的优选实施方式中,树脂组合物还包括碱,因为这使固化更有效,即凝胶时间更短且/或峰温更高。

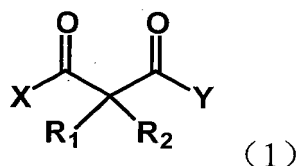
[0040] 优选地,碱是  $pK_a \geq 10$  的有机碱,或者碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。更优选地,碱是碱金属化合物或碱土金属化合物。 $pK_a \geq 10$  的有机碱优选为含氮化合物,优选是胺,更优选为叔胺。碱金属化合物或碱土金属化合物优选为氧化物、氢氧化物、羧酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐。考虑到锂化合物和镁化合物在树脂组合物中的溶解性较低,碱金属优选不是锂,碱土金属优选不是镁。最优选地,碱是钾化合物。钾化合物优选为羧酸钾,优选为  $C_6-C_{20}$  羧酸钾。在本发明的优选实施方式中,通过将氢氧化钾添加到所述树脂组合物中原位形成  $C_6-C_{20}$  羧酸钾。

[0041] 优选地,碱的用量为 0.001 至 2000mmol/(kg 初级树脂体系)。更优选地,碱的用量为 0.1 至 200mmol/(kg 初级树脂体系)。

[0042] 在树脂组合物中,所述锰与所述碱中的碱性官能团的摩尔比优选为 3 : 1 至 1 : 1500,更优选为 1 : 1 至 1 : 100。含硫醇化合物中的硫醇基与所述碱中的碱性官能团的摩尔比优选为 55 : 1 至 1 : 40,更优选为 8 : 1 至 1 : 8。所述锰与所述含硫醇化合物中硫醇基的摩尔比优选为 4 : 1 至 1 : 500,更优选为 1 : 1 至 1 : 40。

[0043] 在本发明的另一优选实施方式中,所述树脂组合物还包括 1,3- 二氧化化合物。发现 1,3- 二氧化化合物可以进一步促进含有锰化合物和含硫醇化合物的固化体系。所述 1,3- 二氧化化合物优选是具有下式的化合物:

[0044]



[0045] 其中,

[0046]  $X, Y = \text{H}, C_1-C_{20}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基、烷芳基、芳烷基、聚合链的一部分、 $\text{OR}^3$ 、 $\text{NR}^3\text{R}^4$ ;

[0047]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各自分别代表氢 (H)、 $C_1-C_{20}$  烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团,所述基团各自可选包含一个或多个杂原子(例如氧、磷、氮或硫原子)和/或取代基;

[0048]  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  之间、 $\text{R}^1$  和  $\text{R}^3$  之间、和/或  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^4$  之间可以存在环;

[0049]  $\text{R}^3$  和/或  $\text{R}^4$  可以是聚合链的一部分、可以连接到聚合链上或可以包含可聚合基团。优选地, X 和/或 Y 是  $C_1-C_{20}$  烷基和/或  $C_1-C_{20}$  芳基。更优选地, X 和/或 Y 是甲基。更优选地, 1,3- 二氧化化合物是乙酰丙酮。所述 1,3- 二氧化化合物可以是聚合物或者是可聚合的。

[0050] 优选地, 1,3- 二氧化化合物的用量相对于所述树脂组合物的初级树脂体系的总重计算,为 0.01 至 10 重量%。更优选地, 1,3- 二氧化化合物的用量为 0.2 至 2 重量%。

[0051] 在树脂组合物中,锰与二氧化化合物的摩尔比为 1 : 3 至 1 : 400。含硫醇化合物中的硫醇基与二氧化化合物的摩尔比优选为 10 : 1 至 1 : 10。

[0052] 双组分体系中的第二组分 (B 组分) 包括具有式  $\text{ROOH}$  的过氧化物,上式中 R 是氢或可选被取代的烷基。过氧化物可以是固体或液体。合适的过氧化物的实例是:叔烷基氢过氧化物(例如,叔丁基氢过氧化物)和其它氢过氧化物(例如,异丙基苯氢过氧化物)、通

过酮基过氧化物形成的特定种类的氢过氧化物（过酮，其为过氧化氢与酮的加成产物，例如甲基乙基甲酮过氧化物、甲基异丁基甲酮过氧化物和乙酰丙酮过氧化物）。通常用作固化剂的有机过氧化物是叔氢过氧化物，即具有直接连接到 -OOH 基上的叔碳原子的过氧化物。清楚地，这些过氧化物与其它过氧化物的混合物也可以用在本发明的上下文中。过氧化物也可以是混杂过氧化物，即，一个分子中包括任意两个不同的含过氧片段的过氧化物。

[0053] 然而，最优选地，过氧化物是液体氢过氧化物。当然，液体氢过氧化物也可以是氢过氧化物的混合物。当将树脂固化用于最终用途时，操作液体氢过氧化物通常更容易：它们具有更好的混合性质，并可以更快地溶于待固化的树脂中。

[0054] 特别优选地，过氧化物选自酮过氧化物，特定种类的氢过氧化物。考虑到操作性质和经济性，最优选的过氧化物是甲基乙基甲酮过氧化物（MEK 过氧化物）。

[0055] 在本发明的优选实施方式中，树脂组合物还包含一种或多种反应性稀释剂，优选其含量为至少 5 重量%。

[0056] 上述反应性稀释剂尤其用于降低树脂的粘度，从而改善树脂的操作性质，特别地用于在如真空注射等的技术中使用。然而，在树脂组合物中，上述反应性稀释剂的用量并不重要。优选地，反应性稀释剂是甲基丙烯酸酯和 / 或苯乙烯。

[0057] 在本发明的另一优选实施方式中，所述树脂组合物还包含一种或多种自由基抑制剂。

[0058] 更优选地，树脂组合物包括一种或多种自由基抑制剂，所述自由基抑制剂选自酚化合物，诸如苯酚、氢醌和儿茶酚；稳定自由基，诸如 galvinoxyl 化合物和 N-氧基（N-oxy1）化合物；和 / 或吩噻嗪。

[0059] 然而，用在本发明上下文中的自由基抑制剂的量可以在相当宽的范围内变化，并可以被选择作为达到所希望凝胶时间的首要指标。优选地，酚抑制剂的用量为约 0.001-35mmol/(kg 初级树脂体系)，更优选地，用量大于 0.01，最优选地，大于 0.1mmol/(kg 初级树脂体系)。根据所选择的抑制剂的类型，本领域技术人员可以相当容易地估计导致根据本发明的良好结果的用量。

[0060] 可用在根据本发明的树脂组合物中的自由基抑制剂的实例例如为，2-甲氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、4,4'-硫代-二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-异亚丙基二苯酚、2,4-二-叔丁基苯酚、6,6'-二-叔丁基-2,2'-亚甲基二-对-甲酚、氢醌、2-甲基氢醌、2-叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基氢醌、2,6-二甲基氢醌、2,3,5-三甲基氢醌、儿茶酚、4-叔丁基儿茶酚、4,6-二-叔丁基儿茶酚、苯醌、2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌、甲基苯醌、2,6-二甲基苯醌、萘醌、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇（也被称为 TEMPOL 的化合物）、1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮（也被称为 TEMPON 的化合物）、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羧基-哌啶（也被称为 4-羧基-TEMPO 的化合物）、1-氧基-2,2,5,5-四甲基-吡咯烷、1-氧基-2,2,5,5-四甲基-3-羧基吡咯烷（也被称为 3-羧基 PROXYL）、铝-N-亚硝基苯基羟胺、二乙基羟胺、吩噻嗪和 / 或任意这些化合物的衍生物或组合。

[0061] 有利地，在树脂组合物中，自由基抑制剂的用量相对于树脂组合物中初级树脂体系的总重来计算，在 0.0001 至 10 重量%的范围内。更优选地，树脂组合物中的自由基抑制

剂的用量在 0.001 至 1 重量%的范围内。

[0062] 在本发明的特别优选实施反式中,双组分组合物基本上不含钴。基本上不含钴意指,钴的浓度小于 0.01mmol Co/(kg 初级树脂体系),优选小于 0.001mmol Co/(kg 初级树脂体系)。最优选地,所述双组分组合物不含钴。

[0063] 优选地,本发明的双组分组合物中的树脂组合物不含 LiCl。更优选地,本发明的双组分组合物不含 LiCl。

[0064] 根据本发明的双组分组合物可以用在所有这些类型的树脂常用的应用领域中。具体地,它们可以适当地用在闭模应用中,而且,它们也可以用在开模应用中。对于闭模应用,特别重要的是,闭模产品的制造者可以可靠地利用根据本发明的树脂组合物的有利的(即,减小的)凝胶时间偏移趋势。其中可以使用根据本发明的不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂的最终应用还可以是航海应用、化学锚接、屋面材料、建筑材料、换衬、桶和管、地板材料、风车扇叶等。也就是说,根据本发明的树脂体系可以用在不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂的所有已知用途中。

[0065] 本发明进一步还涉及当将根据本发明的双组分组合物固化时得到的所有这些物品或结构部件。这些物品和结构部件具有优异的机械性质。

[0066] 本发明还涉及用于自由基固化本发明的双组分组合物方法。令人惊讶地发现,锰化合物和含硫醇化合物的组合促进了不饱和聚酯或乙烯基酯采用过氧化物进行的自由基固化。这种固化优选在如下温度下实现,所述温度在 -20 至 +200°C 范围内,优选在 -20 至 +100°C 的范围内,最优选在 -10 至 +60°C 的范围内(所谓的冷固化)。所述固化优选在基本上没有钴的情况下实现。

[0067] 现在通过一系列实施例和对比例说明本发明。所有实施例支持权利要求的范围。但是,本发明并不局限于实施例中所示的特定实施方式。

#### [0068] 实验部分

[0069] 固化所用树脂是商购产品,除此之外,此后被称为树脂 A 的树脂由本发明人特别制备以用在测试中。

#### [0070] 树脂 A 的制备

[0071] 将 184.8g 丙二醇 (PG)、135.8g 二乙二醇 (DEG)、216.1g 邻苯二甲酸酐 (PAN)、172.8g 马来酸酐 (MAN) 和 0.075g 2-叔丁基氢醌加入安装有回流冷凝器、温度测量装置和惰性气体入口的容器中。通过常规方法将混合物缓缓加热至 205°C。在 205°C 下,将混合物保持在低压下直到酸值达到低于 16mg KOH/(g 树脂)的数值,并且在 100°C 下的落球粘度 (falling ball viscosity) 低于 50dPa.s。然后,释放真空,代以惰性气体,将混合物冷却至 130°C,此后将所得固体 UP 树脂转移到 355g 苯乙烯和 0.07g 单叔丁基氢醌的混合物中,并在低于 80°C 的温度下溶解。最终树脂的粘度在 23°C 下为 640mPa.s,非挥发物质的含量为 64.5wt%。

#### [0072] 固化的监测

[0073] 在此后示出的多数实施例和对比例中,通过标准凝胶时间设备监测固化。当如实施例和对比例所示将树脂用过氧化物固化时,根据 DIN 16945 方法通过放热测量来确定凝胶时间 ( $T_{\text{凝胶}}$  或  $T_{25- > 35^{\circ}\text{C}}$ ) 和峰时间 ( $T_{\text{峰}}$  或  $T_{25- > \text{峰}}$ )。所使用的装置是带有 Peakpro 软件包和 National Instruments 硬件的 Soform 凝胶时间仪。所使用的水浴和自动恒温仪分

别是 Haake W26 和 Haake DL30。

[0074] 对于一些实施例和对比例,还计算了凝胶时间偏移 (Gtd)。根据式 1 在不同固化时期所确定的凝胶时间的基础上,计算凝胶时间偏移 (Gtd) :

$$[0075] \quad Gtd = (T_{25- > 35^{\circ}\text{C 在第 } y \text{ 天}} - T_{25- > 35^{\circ}\text{C 在混合后}}) / T_{25- > 35^{\circ}\text{C 在混合后}} \times 100\% \quad (\text{式 1})$$

[0076] 其中“y”表示混合后的天数。

[0077] 实施例 1a-b 和对比例 A

[0078] 如下制备配制品作为 A 组分:将 0.5g 季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯) (4-SH, 商购自 Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH&Co.) (实施例 1a) 和 0.5g 4-SH 以及 1g 在 PEG 中的辛酸钾 (15%) (实施例 1b) 加入 90g 树脂 A、10g 苯乙烯和 0.3g 乙基己酸 Mn 溶液 (6% Mn, 3mmol Mn/(kg 初级树脂)) 的混合物中,其中作为对比例 A,未向混合物中加入任何物质。在 25°C 下采用 3% (相对于初级树脂体系) 的 Butanox M-50 (MEK 过氧化物溶液,商购自 Akzo Nobel Chemicals Inc.) 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化。结果列在表 1 中。

[0079] 表 1

[0080]

		凝胶时间 (min)	峰时间 (min)	温度 (°C)
对比例 A	Mn	> 1200		
实施例 1a	Mn+4-SH	26.6	60	107
实施例 1b	Mn+4-SH+ 碱	10.3	17.9	172

[0081] 这些结果清楚地表明,为了实现有效固化,即较短的凝胶时间、较短的峰时间和 / 或较高的峰温度,需要锰和硫醇二者都存在。而且,这些结果表明,碱的添加进一步促进了固化。

[0082] 实施例 2a-2ac

[0083] 如下制备配制品作为 A 组分:将 xg 乙基己酸 Mn 溶液 (6% Mn)、yg 季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯) (4-SH) 和 zg 辛酸钾的 PEG 溶液 (15%) 加入 36g 树脂 A 和 4g 苯乙烯的混合物中。采用 1.2g Butanox M50 (3%, 相对于初级树脂体系) 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化。结果列在表 2 中。

[0084] 表 2

[0085]

实施 例	xg Mn	yg 4- SH	Zg 碱	凝胶时间 (min)	峰时间 (min)	温度 p (°C)
2a	0.007	0.04		5.4	11.4	48
2b	0.007	0.1		6.6	13	74

2c	0.007	0.2		8.3	15.4	171
2d	0.007	0.4		8.8	14.3	166
2e	0.007	0.02	0.4	62.8	90.4	133
2f	0.007	0.04	0.4	27.9	63.7	135
2g	0.007	0.1	0.4	4.6	25.8	144
2h	0.007	0.2	0.4	3.9	16.5	162
2i	0.007	0.4	0.4	3.9	12.1	159
2j	0.041	0.1		43	71	48
2k	0.041	0.2		36	71	103
2l	0.041	0.4		33	59	112
2m	0.041	0.008	0.4	137	147	174
2n	0.041	0.02	0.4	119	132	169
2o	0.041	0.04	0.4	26	34	183
2p	0.041	0.1	0.4	21	33	180
2q	0.041	0.2	0.4	10	18	172
2r	0.041	0.4	0.4	8	15	160
2s	0.041	0.8	0.4	7	15	143
2t	0.041	0.2	0.6	4	12	177
2u	0.041	0.2	0.8	4	11	173
2v	0.041	0.2	2	3	7	45
2w	0.137	0.004		85	105	147
2x	0.137	0.1		29	49	145

2y	0.137	0.2		18	40	138
2z	0.137	0.004	0.4	32	40	187
2aa	0.137	0.1	0.4	16	21	187
2ab	0.137	0.2	0.4	6.7	12	171
2ac	0.137	0.4	0.4	4.8	9	164

[0086] 这些实施例表明,根据本发明可以使用各种用量的锰和硫醇。该用量可用于调节固化。这些实施例进一步说明,在采用 0.2mmol/kg 的 Mn 的情况下,甚至采用约 0.5% 硫醇就可以获得良好的固化。添加碱增强了反应性,与碱组合,0.2mmol Mn 仅连同 0.05% 的硫醇就已获得了良好的固化。

[0087] 实施例 3a-3e

[0088] 利用 90g 树脂、10g 苯乙烯、0.5g 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(4-SH)、1g 辛酸钾溶液和 0.28g Mn 溶液制备配制品作为 A 组分。实施例 3a-3e 中使用的树脂可商购自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland。采用 3% 的 Butanox M-50 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化。结果列在表 3 中。

[0089] 表 3

[0090]

实施例	树脂	凝胶时间 (min)	峰时间 (min)	温度 (°C)
3a	A	7	12	171
3b	Palatal P 4-01	22	38	139
3c	Palatal P 5-01	19	26	53
3d	Palatal P 69-02	7	17	162
3e	Synolite 8388-N-1	2	7	161

[0091] 这些结果表明,可以使用各种树脂。

[0092] 实施例 4a

[0093] 如下制备配制品作为 A 组分:将 0.5g 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(4-SH)、0.008g 叔丁基儿茶酚和 0.28g Mn 溶液加入 100g Daron XP 45-A-2 配制品(可商购自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland) 中。采用 3g Butanox M-50 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化,其中,凝胶时间 = 13 分钟,峰时间 = 24 分钟,温度 = 151。

[0094] 实施例 4b

[0095] 如下制备配制品作为 A 组分:将 0.5g 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(4-SH)、0.5g 乙酰丙酮、0.023g 叔丁基儿茶酚和 0.20g Mn 溶液加入 100g Atlac 590(可商购自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland)。采用 1g Butanox M50 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化,其中,凝胶时间=16 分钟,峰时间=33 分钟,温度=133。

[0096] 这个结果表明,采用本发明的体系也可以固化乙烯基酯。这个结果还表明,可以使用自由基抑制剂。

#### [0097] 实施例 5

[0098] 制备 180g 树脂 A、20g 苯乙烯、1g 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(4-SH)、0.016g 叔丁基儿茶酚和 0.52g Mn 溶液(6% Mn)的配制品作为 A 组分,并将其分成两份,每份 100g。第一份采用 3g Butanox M-50 作为 B 组分立即固化,得到凝胶时间为 44 分钟。第二份在储存 184 天后进行固化,得到凝胶时间为 39 分钟,这意味着凝胶时间偏移仅为 -11%。

[0099] 对了比较,采用相同量的钴替代锰但未采用硫醇和相同量的抑制剂的树脂 A 的凝胶时间偏移在 106 天后为 119%。

#### [0100] 实施例 6

[0101] 重复实施例 5,不同之处在于,使用 Palatal P 6-01(商购自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland)替代树脂 A。184 天后的凝胶时间偏移为 -15%。为了比较,采用相同量的钴替代锰但未采用硫醇和相同量的抑制剂的 Palatal P 6-01 的凝胶时间偏移在 106 天后为 335%。

[0102] 实施例 5 和实施例 6 的结果表明,采用本发明的固化体系可以制备低偏移配制品。

#### [0103] 实施例 7a

[0104] 重复实施例 2I,不同之处在于,利用 Cyclonox LE 50(商购自 Akzo Nobel Inc.)替代 Butanox M-50。

[0105] 固化结果为:T 凝胶=9.2min, T 峰=16.5min, 峰温=144°C。这个结果表明可以使用各种过氧化物。

#### [0106] 实施例 7b

[0107] 将 100g Atlac 430(乙烯基酯树脂,得自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland)、0.30g Nuodex Mn(10% Mn,在 spirits 溶剂中,商购自 Elementis)和 0.52g 4-SH 的配制品搅拌 5 分钟。接着加入 2g Trigonox 239(商购自 Akzo Nobel Inc.),在凝胶计时仪上监测该固化。固化结果为:T 凝胶=13.3min, T 峰=23.4min, 峰温=140°C。这个结果表明可以使用各种过氧化物和各种树脂。

#### [0108] 实施例 7c

[0109] 将 100g Palatal D922(聚氨酯乙烯基酯树脂,得自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland)、1.00g Nuodex Mn(10% Mn,在 spirits 溶剂中,商购自 Elementis)、300ppm TEMPOL 和 2.0g 4-SH 的配制品搅拌 5 分钟。接着加入 2g Trigonox AW-70(商购自 Akzo Nobel Inc.),在凝胶计时仪上监测该固化。固化结果为:T 凝胶=10.2min, T 峰=13min, 峰温=171°C。这个结果表明可以使用各种过氧化物和各种树脂。

#### [0110] 实施例 8

[0111] 利用 36g 树脂、4g 苯乙烯、0.036g 乙基己酸 Mn(6% Mn, spirits 溶剂中)、0.05g 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和 16mmol 碱/(kg 初级树脂)的各种碱制备配制品作为 A 组

分。在搅拌 5 分钟后,采用 1.2g Butanox M-50 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化。结果列在表 4 中。

[0112] 表 4

[0113]

实施例	碱	凝胶时间 (min)	峰时间 (min)	温度 (°C)
8a	DMEA	34.5	57.6	136
8b	DBU	28	43.2	163

[0114] DMEA = N,N-二甲基乙醇胺

[0115] DBU = 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

[0116] 这些结果表明,根据本发明可以使用有机碱。

[0117] 实施例 9a-h 和对比例 B

[0118] 利用 100g Palatal P 69-02( 得自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland)、wg Nuodex Mn 10 溶液 (10% Mn 溶液)、xg 4-SH 和 yg 乙酰丙酮制备配制品作为 A 组分。采用 zg Butanox M-50 作为 B 组分进行固化,在凝胶计时仪上监测该固化。紧邻着凝胶计时仪,将 2mm 板注入开口铝杯中,从而用手评估粘性 (0 = 差,5 = 不粘),并且评估在室温下 7 天后的底层 (B bot) 和顶层 (B top) 的 barcol 硬度。根据 DIN EN 59 测试 Barcol 硬度。结果列在表 5 中。

[0119] 表 5

[0120]

	g Mn	g 4-SH	g acac	g M50	T 凝胶	T 峰	温度	粘性	B top	B bot
实例 9a	0.2167	0.5081	0.5071	1.53	25	42	129	4	16	30
实例 9b	0.3263	0.9145	0.9035	1	21	34	114	5	5	10
实例 9c	0.3225	0.9121	0.1106	2,05	7	15	141	4	9	29
实例 9d	0.3289	0.9063	0.9128	2	16	26	142	5	12	20
实例 9e	0.3204	0.4999	0.5003	1.51	22	34	139	3	13	28
实例 9f	0.2004	0.5209	0.9005	1.5	35	50	134	3	10	27
实例 9g	0.2007	0.1117	0.5013	1.5	71	98	112	2	15	32
实例 9h	0.099	0.8979	0.9083	2.02	21	40	127	3	7	25
对比 B	Co 0.0869 (10% Co 溶液)			1	25	40	148	3	8	20

[0121] 由这个表,可以得出如下结论:1,3- 二氧化化合物可以促进本发明的 Mn- 硫醇固化体系。如表 5 中所示,可以使用根据本发明的体系以获得非粘表面。而且,通过底层的

barcol 硬度表明,在许多情况下固化与钴基参照体系相比明显改善了。

[0122] 应当注意到,在根据本发明的所有实施例中,几乎获得了无色物品,而采用参照物钴,获得的是粉色物品。

[0123] 实施例 10a-d 和对比例 C

[0124] 通过如下制备固化物品(浇铸层):将 500g 树脂组合物浇铸在采用 4mm EPDM U-型垫圈隔离的硬化硼硅酸盐玻璃之间。所述树脂组合物根据如下所述配制品以 500g 树脂 A 为基料作为 A 组分,并采用 Butanox M-50 作为 B 组分进行固化,所有用量以克计。取出浇铸层,将其在 60°C 下后固化 24 小时并在 80°C 下后固化 24 小时。固化物品的机械性质根据 ISO527-2 测定。根据 ISO 75-Ae 测量热变形温度(HDT)。根据 DIN EN 59 测定 Barcol 硬度。通过气相色谱采用 GC-FID(气相色谱与火焰电离检测器联用)测量这些配制品中的残余苯乙烯含量,其中采用丁基苯作为内标,在二氯甲烷中提取固化物品 48 小时后测量。

[0125] 表 6

[0126]

	10a	10b	10c	10d	对比 C (Co)
A 组分					
树脂 A	500	500	500	500	
Nuodex Mn10 (10% Mn 溶液)	1	0.27	1.5	1	
Co					0.29
4-SH	2.5	0.5	0.5	2.5	
辛酸 K(10% K)		5			
乙酰丙酮			0.5	2.5	
叔丁基儿茶酚	0.03	0.03			0.1
B 组分					
Butanox M-50	10	10	10	10	10
HDT(°C)	70	70	71	68	70
拉伸强度(MPa)	75	52	82	49	68
E 模量(GPa)	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7

断裂伸长率 (%)	3	1.6	3.4	1.5	2.1
残余苯乙烯	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Barcol	42	43	45	44	44
颜色	几乎无 色	几乎无 色	几乎无 色	几乎无 色	粉色

[0127] 这些结果表明,采用本发明的 Mn- 硫醇体系中的一种可以制备几乎无色的建筑材料。

[0128] 实施例 11 和对比例 D

[0129] 通过如下制备固化物品(浇筑层):将 500g 树脂组合物浇筑在采用 2mm EPDM U- 型垫圈隔离的硬化硼硅酸盐玻璃之间。所述树脂组合物以 500g Palatal P 69-02(得自 DSM Composite Resins, Schaffhausen, Switzerland) 为基料作为 A 组分,并根据以下所述配制品进行固化,所有用量以克计。未应用后固化。通过气相色谱采用 GC-FID(气相色谱与火焰电离检测器联用)测量这些配制品中的残余苯乙烯含量,其中采用丁基苯作为内标,在二氯甲烷中提取固化物品 48 小时后测量。

[0130] 表 7

[0131]

	11a	11b	对比 D
A 组分			
树脂	500	500	500
Co(6%溶液)			0.44
Nuodex Mn 10 (10%溶液)	1	1.5	
4-SH	2.5	0.5	
乙酰丙酮	2.5	4.5	
B 组分			
Butanox M-50	10	5	5.05
残余苯乙烯 (%)	1.8	1.1	3

[0132] 这些实验清楚地表明,采用本发明的固化体系可以令人惊讶地获得具有良好机械

性质和苯乙烯残余量较低的固化物品。

[0133] 而且,这些结果表明,如乙酰丙酮的 1,3- 乙酰丙酮可以与本发明的固化体系组合使用。

[0134] 实施例 12a-d 和对比例 E-F

[0135] 通过如下制备固化物品(浇铸层):将 500g 经引发的树脂组合物(参见下表,所有用量以克计)浇铸在采用 4mm EPDM U- 型垫圈隔离的硬化硼硅酸盐玻璃之间。在 20°C 下 24 小时后,将其在 40°C 下后固化 16 小时。固化物品的机械性质根据 ISO 527-2 测定。根据 ISO 75-Ae 测量热变形温度(HDT)。通过气相色谱采用 GC-FID(气相色谱与火焰电离检测器联用)测量这些配制品中的残余苯乙烯和苯甲醛的含量,其中采用丁基苯作为内标,在二氯甲烷中提取固化物品 48 小时后测量。

[0136] 表 8

[0137]

	12a	12b	对比 E	12c	12d	对比 F
树脂	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Palatal P4-01	Synolite 8388-N- 1	Synolite 8388-N- 1	Synolite 8388-N- 1
Co 溶液 (10% Co-2- 乙基己 酸盐 ;商购 自 Elementis)			0.27			0.27
Nuodex Mn- 10(10% Mn)	2.17	1.63		2.07	1.55	
4-SH	2.61	1.01		2.58	0.96	
K 溶液 (10% K)	2.55	5.15		2.87	5.05	
Butanox M50	10	10	10	10	10	10
HDT (°C )	53.2	56.1	53.5	66	66.4	62
拉伸强度 MPa	58	65	70	47	65	63
E- 模量 MPa	4001	3968	4077	3641	3913	3645
断裂伸长率 (%)	1.7	1.9	2.0	1.3	1.9	2.1

残余苯乙烯 (%)	1.0	0.4	1.2	1.0	0.3	1.75
残余苯甲醛 (%)	0.025	0.03	0.07	0.03	0.02	0.07

[0138] 这些结果清楚地表明,制备的浇铸层具有可比较的机械性质,并且残余苯乙烯和残余苯甲醛的量惊人地低。考虑到这些化合物对环境的排放量较低,这是非常有利的。