



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809054 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200880109542. 5

(22) 申请日 2008. 09. 01

(30) 优先权数据

07017211. 9 2007. 09. 03 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061468 2008. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02009/030653 EN 2009. 03. 12

(73) 专利权人 氰特奥地利有限公司

地址 奥地利韦恩多夫

(72) 发明人 G·弗勒利希 E·乌尔班诺

(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 陈季壮

(51) Int. Cl.

C08G 18/68 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0371221 A2, 1990. 06. 06, 第 2 栏 30 行-35 行;第 3 栏 30 行-34 行;第 4 栏 41 行-第 6 栏 10 行, 权利要求 1, 4, 5, 12, 13.

EP 0441416 A1, 1991. 08. 14, 第 3 页 43 行-第 4 页 15 行;实施例 2, 权利要求 1, 4.

审查员 刘宇雄

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

聚酯杂混树脂

(57) 摘要

本发明涉及聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,该组合物包含不饱和聚酯 ABC 的混合物 ABCD 和第二液体组分 EF,该不饱和聚酯 ABC 具有衍生自至少一种醇 A 的结构部分,衍生自羧酸的混合物 B 的结构部分,其中所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的至少 10 质量%在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,和衍生自含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 的结构部分,该聚酯 ABC 被溶解在化合物 D 中,该化合物 D 具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合,该第二液体组分 EF 包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F,该组合物的制备方法及其用于形成大型模塑部件的方法。

1. 双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,该组合物包含不饱和聚酯 ABC 的混合物 ABCD 作为第一组分和液体组分 EF 作为第二组分,该不饱和聚酯 ABC 具有衍生自至少一种醇 A 的结构部分、衍生自羧酸的混合物 B 的结构部分和衍生自含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 的结构部分,其中该不饱和聚酯 ABC 的至少 90% 的羟端基为仲羟基,所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的至少 10 质量%在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,该聚酯 ABC 被溶解在化合物 D 中,该化合物 D 具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合,该第二液体组分 EF 包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F。

2. 权利要求 1 的双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,其中所述第一组分还包含促进自由基形成的催化剂 G,该催化剂 G 选自芳族胺和金属盐。

3. 权利要求 1 的双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,其中醇 A 和酸 B 的量按确保所得的聚酯 AB 具有至少 15mg/g 的酸值的方式选择。

4. 权利要求 1 的双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,其中醇 A、酸 B 和单环氧化物 C 的量按确保所得的聚酯 ABC 中基本上全部羧基通过与该单环氧化物 C 反应而消耗掉的方式选择。

5. 权利要求 1 的双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物,其中该单环氧化物选自含 5-20 个碳原子的支链脂族羧酸的缩水甘油基酯和甲基缩水甘油基酯。

6. 双组分聚酯聚氨酯杂混铸模树脂组合物的制备方法,包括以下步骤:

- 使至少一种醇 A 和羧酸的混合物 B 反应,其中所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的至少 10 质量%在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,以形成不饱和聚酯 AB,和在第二步骤中,

- 使在第一步骤中形成的酸性不饱和聚酯 AB 与含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 反应,以形成羟基官能化聚酯低聚物 ABC,所述羟基官能化聚酯低聚物 ABC 的至少 90% 的羟端基为仲羟基,

- 将该聚酯 ABC 溶解在具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合的液体化合物 D 中,以形成羟基官能化聚酯低聚物 ABC 溶解在 D 中的溶液,

- 制备包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的液体异氰酸酯组合物 EF,

- 将这种液体异氰酸酯组合物添加到这种混合物 ABCD 中以形成铸模树脂组合物。

7. 双组分聚酯聚氨酯杂混铸模树脂组合物的制备方法,包括以下步骤:

- 使至少一种醇 A 和羧酸的混合物 B 反应,其中所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的至少 10 质量%在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,以形成不饱和聚酯 AB,和在第二步骤中,

- 将该聚酯 AB 溶解在具有至少一个烯属不饱和部分并且可与该不饱和聚酯低聚物 AB 自由基共聚合的液体化合物 D 中,

- 使所溶解的在第一步骤中形成的酸性不饱和聚酯 AB 与含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 反应,以形成羟基官能化聚酯低聚物 ABC 溶解在 D 中的溶液,所述羟基官能化聚酯低聚物 ABC 的至少 90% 的羟端基为仲羟基,

- 制备包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的液体异氰酸酯组合物 EF,

- 将这种液体异氰酸酯组合物添加到这种混合物 ABCD 中以形成铸模树脂组合物。

8. 权利要求 6 或权利要求 7 的方法, 其中将促进自由基引发剂 F 中的自由基形成的催化剂 G 添加到所述羟基官能化聚酯低聚物 ABC 溶解在 D 中的溶液中。

9. 使用权利要求 1 的铸模树脂制造模塑部件的方法, 包括将权利要求 1 的不饱和聚酯低聚物 ABC 与具有至少一个烯属不饱和部分并且可与所述不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合的化合物 D 混合, 和向其中添加权利要求 1 的包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的第二液体组分 EF, 和将如此获得的混合物铸模到模具中, 将该模具加热以使该模具的内容物固化以形成固化部件, 然后打开该模具并取出固化部件。

10. 权利要求 9 的方法, 其中将促进自由基形成的催化剂 G 添加到 ABC 与化合物 D 的混合物中。

聚酯杂混树脂

[0001] 本发明涉及聚酯杂混树脂,特别是铸模树脂。

[0002] 聚酯杂混树脂已经例如在 EP0371221A2 中进行了描述。这样的聚酯杂混树脂基于低聚合度羟基官能化不饱和低聚酯或聚酯和二-和多异氰酸酯的混合物,该羟基官能化不饱和低聚酯或聚酯溶解在作为反应性溶剂的烯属不饱和可共聚合化合物,例如苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中。优选通过引入烯属不饱和二羧酸例如马来酸或富马酸将不饱和部分引入这种聚酯。交联聚合物的形成一方面经由不饱和溶剂和这种聚酯的自由基引发的共聚和经由羟基官能化聚合物对二异氰酸酯的加成聚合进行。这种双重固化得到有利的性能。然而,已经发现,特别是在大型部件例如船体或游泳池部件的制造中,固化速度太高而不能允许此种大型部件的铸模。

[0003] 在上文引用的现有技术中,已经证实,由于加聚反应的延迟而优选含仲羟基的聚酯,需要这种延迟来为用户提供适当的贮放时间。另一方面,仲醇的聚酯化与伯醇的聚酯化相比慢得多,从而使碱性聚酯组分的形成更耗时且不太有效。

[0004] 在 EP0371221A2 中,因此建议从聚对苯二甲酸乙二醇酯与既具有伯羟基又具有仲羟基的醇(例如 1,2-二羟基丙烷和基于它的聚醚)的醇解制得的聚酯开始。这有下列好处,即可以使用廉价原材料(聚酯碎屑),但是缺陷是醇解和再酯化的两阶段工艺,这种工艺需要用来将所需量的不饱和酸引入。还存在伯和仲羟基的统计分布,这导致仍不令人满意的贮放时间。

[0005] 因此,本发明目的是提供具有降低的固化速度的聚酯杂混树脂,经管如此,该聚酯杂混树脂仍保持杂混树脂的有利性能,如良好的拉伸强度和模量、高的艾佐德冲击强度和热变形温度。本发明的另一个目的是提供允许高充填度和高组合物通用性的杂混树脂。

[0006] 这种及其它目的已经通过提供双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂组合物达到,该组合物包含不饱和聚酯 ABC 的混合物 ABCD 作为第一组分和液体组分 EF 作为第二组分,该不饱和聚酯 ABC 具有衍生自至少一种醇 A 的结构部分;衍生自羧酸的混合物 B 的结构部分,其中所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的至少 10% (质量) 在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分;和衍生自含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 的结构部分,该聚酯 ABC 被溶解在化合物 D 中,该化合物 D 具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合,该第二液体组分 EF 包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F。

[0007] 在一个优选的实施方案中,不饱和聚酯 AB 是至少一种醇 A 和至少一种羧酸 B 任选在催化剂存在下的聚酯化产物,其中所述羧酸 B、所述醇 A,或所述酸 B 和所述醇 A 两者的至少 10% (质量),优选至少 15% (质量),尤其优选至少 20% (质量) 在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,这样的不饱和酸称为不饱和酸 B1,这样的不饱和醇称为不饱和醇 A1,其中醇 A 和羧酸 B 的量按确保所得的聚酯 AB 具有至少 15mg/g,尤其优选至少 25mg/g,特别优选至少 35mg/g 的酸值的方式选择。在这种反应产物 ABC 中,单环氧化物 C 的量经选择满足 AB 的基本上全部羧端基通过与 C 在加成和酯形成下反应转化成羟端基,这些羟端基几乎仅是仲羟基。在这方面,"几乎仅是"是指所述项目的至少 90%,优选至少 95%,尤其优选至少 97% 遵从给定的条件,在这种情况下,是仲羟基的条件,"基本上全部"是指

所述项目的至少 90%，优选至少 95%，尤其优选至少 97%。

[0008] 然后将通过 AB 和 C 的反应形成的羟基官能化聚酯低聚物 ABC 溶解在具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合的液体化合物 D 中。在另一个实施方案中，还可以将聚酯 AB 溶解在液体组分 D 中，并使这一溶液与单环氧化物 C 反应。

[0009] 在一个优选的实施方案中，催化剂 G 也存在于这种第一组分中，该催化剂 G 用来提高包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的第二组分中的自由基形成。

[0010] 将这两种组分混合以形成铸模树脂组合物，该第一组分是与单环氧化物 C 反应的聚酯 AB 在作为溶剂的化合物 D 中的溶液（任选还包含催化剂 G），该第二组分是多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的混合物。这种组合物通常在使用之前制备最多 3 小时。

[0011] 醇 A 具有至少两个羟基并且是含 2-40 个碳原子的脂族直链、支链或环状羟基化合物，优选选自乙二醇，1,2- 和 1,3- 丙二醇，1,2- 和 1,4- 丁烷二醇，1,2-、1,5- 和 1,6- 己烷二醇，二乙二醇，亚甲基二醇，二丙二醇，三丙二醇，和乙二醇和丙二醇的更高级低聚物，该低聚物还可以包括混合低聚物。优选的是二元醇 A2 例如乙二醇、1,2- 丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇和 1,3- 和 1,4- 丁烷二醇。在这种混合芳族 - 脂族醇当中，乙氧基化和丙氧基化双酚 A 是优选的。少量含三个或更多羟基的三元醇或多元醇 A3 可以存在于含二元醇的混合物中，其中三 - 或多元醇在这种醇混合物中的质量分数不超过 40%，优选不超过 30%。这样的三元醇或多元醇 A3 优选是同时含伯和仲羟基的那些。这些伯羟基通常在聚酯化反应期间被消耗掉，而更低反应性的仲羟基保留下来。此类醇 A 3 优选是含两个伯羟基和一个仲羟基的甘油，各自除了两个伯羟基之外还含两个仲羟基的赤丁四醇和苏糖醇，含两个伯羟基和三个仲羟基的木糖醇，和含两个伯羟基和四个仲羟基的甘露糖醇和山梨糖醇。

[0012] 可以使用的不饱和醇 A1 具有至少两个羟基并且是含 2-40 个碳原子和至少一个烯属不饱和部分的脂族直链、支链或环状羟基化合物。优选的醇 A1 是丁烯 -2- 二醇 -1,4, 和多元醇与不饱和羧酸的偏酯，例如三羟甲基丙烷单（甲基）丙烯酸酯或季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯以及多元醇与不饱和一元醇的偏醚，例如三羟甲基丙烷单烯丙基醚或季戊四醇二烯丙基醚。

[0013] 酸 B 优选包含一部分每分子具有至少一个烯属不饱和部分的酸 B1 及其它不具有这样的烯属不饱和部分的酸 B2。酸 B1 优选选自马来酸、富马酸、衣康酸、四氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸和六氯内亚甲基四氢邻苯二甲酸。酸 B2 包括各自含 2-40 个碳原子的脂族直链、支链和环状酸，和芳族酸，优选选自辛二酸、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸、2,3- 和 2,6- 萘二羧酸、六氢邻苯二甲酸和 1,4- 环己烷二羧酸。

[0014] 适合的单环氧化物 C 是环氧基烷烃例如 1,2- 环氧丁烷和 1,2- 环氧己烷，缩水甘油醇与脂族直链或支链醇例如乙醇、丁醇 -1、己醇 -1 和 2- 乙基己醇 -6 的醚，以及缩水甘油醇与一元羧酸例如乙酸、己酸、2- 乙基己酸或 2,2- 二甲基辛酸的酯。特别优选的是缩水甘油醇与支链脂族酸的酯，该支链脂族酸可以商品名 "®Versatic Acids" 商购。还可以在这里列举的化合物中使用与缩水甘油醇混合或代替它的甲基缩水甘油醇。

[0015] 适合的化合物 D 是乙烯基芳族化合物例如苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、

二乙烯基苯、乙烯基萘,此外还有 C_1 - C_6 脂族直链或支链醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇和 2-乙基己醇与不饱和单或二羧酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、乙烯基乙酸和马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸和四氢邻苯二甲酸的酯。同样,还可以使用邻苯二甲酸二烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯。还可以使用三元或多元醇与上文提及的酸的酯,例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、乙二醇或丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷二-或三-(甲基)丙烯酸酯,以及二-和多元醇与不饱和一元醇的醚,例如三羟甲基丙烷单、二和三烯丙基醚或季戊四醇单、二、三和四烯丙基醚。当决定待使用的异氰酸酯的量时,必须考虑此类羟基官能化化合物 D 的存在。

[0016] 异氰酸酯 E 可以选自双官能化或多官能化脂族和芳族异氰酸酯,优选双官能化异氰酸酯,例如甲代亚苯基二异氰酸酯、双-(4-异氰酸酯基苯基)甲烷、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、双-(4-异氰酸酯基环己基)甲烷和脲基甲酸酯、脲二酮、异氰脲酸酯和衍生自它们的缩二脲。

[0017] 自由基引发剂 F 可以选自过氧化物例如过己酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和过氧化二苯甲酰,它们优选与作为催化剂 G 的芳族胺例如 N,N-二甲基或 N,N-二乙基苯胺,和酮氢过氧化物例如氢过氧化甲基乙基酮、氢过氧化乙酰丙酮和氢过氧化环己酮相结合,协同作为催化剂 G 的金属盐,优选有机酸的盐,尤其优选过渡金属与有机酸的盐例如辛酸或环烷酸钴或钕。

[0018] 本发明进一步涉及双组分聚酯聚氨酯杂混树脂铸模树脂的制备方法,双组分聚酯聚氨酯杂混铸模树脂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0019] -使至少一种醇 A 和羧酸的混合物 B 反应,其中所述羧酸 B 或所述醇 A 中至少一种的质量的至少 10% 在它们的分子中具有至少一个烯属不饱和部分,以形成不饱和聚酯 AB,

[0020] -使在第一步骤中形成的酸性不饱和聚酯 AB 与含至少 4 个碳原子的单环氧化物 C 反应,以形成羟基官能化聚酯低聚物 ABC,

[0021] -将该聚酯 ABC 溶解在具有至少一个烯属不饱和部分并且可与不饱和聚酯低聚物 ABC 自由基共聚合的液体化合物 D 中,以形成混合物 ABCD,

[0022] -制备包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的液体异氰酸酯组合物 EF 作为第二组分,

[0023] -将这种液体异氰酸酯组合物 EF 添加到这种混合物 ABCD 中以形成铸模树脂组合物。

[0024] 任选地,在组分 A 和 B 之间的酯化反应中使用催化剂。这种催化剂是通常的聚酯化催化剂,优选基于过渡金属例如钛的氧化物或盐,或第 IV 或第 V 族金属例如锆、锡、铅和铋的氧化物或盐。

[0025] 可以使这种酸性聚酯 AB 与单环氧化物 C 反应,然后用化合物 D 稀释这种反应产物 ABC。在尤其有用的另一个实施方案中,如果合成较高分子量的聚酯 AB,则还可以用化合物 D 稀释这些聚酯 AB,然后使这种较低粘性溶液与单环氧化物 C 反应,在每种情况下,提供溶液 ABCD。

[0026] 在一个优选的实施方案中,然后将催化剂 G 添加到这一溶液 ABCD 中以形成溶液 ABCDG,该催化剂 G 用来促进包含多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的第二组分中的自由基形成。

[0027] 这两种组分形成铸模树脂组合物,该第一组分是溶液 ABCD,或任选地,最后将溶液 ABCDG 与是多官能化异氰酸酯 E 和自由基引发剂 F 的混合物的第二组分 EF 混合。这种组合物通常在使用之前制备最多 3 小时。

[0028] 本发明还涉及使用聚酯聚氨酯杂混树脂制备型材的方法,该方法包括将任选地包含附加的催化剂 G 的第一组分 ABCD 与第二组分 EF 混合,和将如此获得的混合物铸模到模具中,将该模具加热以使该模具的内容物固化以形成固化部件,然后打开该模具并取出固化部件。

[0029] 通过下述实施例进一步对本发明进行示例性说明。酸值根据 DINEN ISO 2114 (DIN 53402) 定义为将考查中的样品中和所需要的氢氧化钾的质量 m_{KOH} 和这种样品的质量 m_{B} 之比;其常用的单位是 "mg/g"。如果没有另外表示,则浓度是质量分数,并且作为溶质的质量与溶液的质量之比给出,单位为 "cg/g" 或 "kg/(100kg)" 或 "%"。

[0030] 实施例 1

[0031] 在树脂锅中将二丙二醇 (1.33kg) 和新戊二醇 (0.95kg)、1kg 邻苯二甲酸酐和 0.8kg 马来酸酐和 0.55g 氧化二丁锡的混合物混合并在轻质氮气流下加热直到水开始蒸馏。连续地分离水,同时将锅温度提升至 205°C 以致蒸馏头中的温度在 100°C -105°C 保持大约 20 小时。残渣酸值为大约 36mg/g。允许该混合物冷却至 180°C,并在三十分钟期间内添加 0.52kg **@Cardura E 10** (支链脂族癸酸的混合物的缩水甘油酯)。此后,添加溶解在 1ml 甲氧基丙醇中的 0.3g 氢醌,并让该混合物冷却至 130°C。添加 1.62kg 苯乙烯,接着添加第二部分抑制剂 (溶解在 1.3ml 甲氧基丙醇中的 0.25g 氢醌)。获得固体质量分数为大约 73% 的粘性液体。酸值为大约 1mg/g。

[0032] 向这种液体中再添加溶解在甲氧基丙醇和 N, N- 二乙基苯胺中的氢醌以产生每 100g 固体树脂含 0.05g 氢醌、0.2g 甲氧基丙醇和 0.7g 二乙基苯胺的混合物。

[0033] 实施例 2

[0034] 由 1.0kg 双-(4-异氰酸酯基苯基)甲烷和 97g 作为 50% 浓度的组合物的过氧化二苯甲酰 (呈粉末形式的过氧化物连同作为阻滞剂或 phlegmatisation 剂的邻苯二甲酸二环己酯) 制备混合物。

[0035] 实施例 3

[0036] 紧密混合 23g 实施例 2 的混合物和 100g 实施例 1 的混合物。该混合物在 23°C 具有 90 分钟的贮放时间。

[0037] 实施例 4 (对比)

[0038] 在树脂锅中将二乙二醇 (1.3kg) 和新戊二醇 (1.18kg)、1kg 邻苯二甲酸酐和 1kg 马来酸酐和 0.55g 氧化二丁锡的混合物混合并在轻质氮气流下加热直到水开始蒸馏。连续地分离水,同时将锅温度提升至 200°C 以致蒸馏头中的温度在 100°C -105°C 保持大约 13 小时。残渣酸值为大约 25mg/g。允许该混合物冷却至 180°C,添加溶解在 1ml 甲氧基丙醇中的 0.3g 氢醌并然后让该混合物冷却至 130°C。添加 1.77kg 苯乙烯,接着添加第二部分抑制剂 (溶解在 1.0ml 甲氧基丙醇中的 0.25g 氢醌)。获得固体质量分数为大约 70% 的粘性液体。酸值为大约 17mg/g。

[0039] 向这种液体中再添加溶解在甲氧基丙醇和 N, N- 二乙基苯胺中的氢醌以产生每 100g 固体树脂含 0.05g 氢醌、0.2g 甲氧基丙醇和 0.7g 二乙基苯胺的混合物。

[0040] 实施例 5 (对比)

[0041] 紧密混合 23g 实施例 2 的混合物和 100g 实施例 4 的混合物。该混合物在 23℃ 具有二十五分钟的贮放时间。

[0042] 对比实施例 6 (根据 EP0371221A1)

[0043] 在氮气覆盖层下在回流下将 1033g 纤维级聚对苯二甲酸乙二醇酯连同 950g 乙二醇和 1.2g 氧化二丁锡在搅拌下加热至 220℃ 直到获得均匀混合物。添加质量分数为 85% 的二丙 1,2-二醇和 15% 的三丙 1,2-二醇的 442g 混合物,并继续搅拌大约三小时。然后添加 703g 马来酸酐并在搅拌下保持该混合物在 205℃ 下直到水形成停止。将所得的树脂冷却至 130℃,然后溶解在 1kg 苯乙烯中。

[0044] 向这种液体中再添加溶解在甲氧基丙醇和 N,N-二乙基苯胺中的氢醌以产生每 100g 固体树脂含 0.05g 氢醌、0.2g 甲氧基丙醇和 0.7g 二乙基苯胺的混合物。

[0045] 将 100g 这一溶液与 23g 实施例 2 的混合物在搅拌下混合。该混合物在 23℃ 具有十二分钟的贮放时间。

[0046] 根据本发明的杂混树脂具有比对比材料长得多的贮放时间。这特别对铸模大型部件例如船部件、风车叶片或水池体是重要的优点。