

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 67/03
C08L 67/06

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94118397.1

[45]授权公告日 2000 年 3 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1050854C

[22]申请日 1994.11.11 [24]颁证日 2000.1.22
[21]申请号 94118397.1
[30]优先权
[32]1993.11.12 [33]US[31]08/151,099
[73]专利权人 阿什兰石油公司
地址 美国肯塔基州
[72]发明人 丹尼斯·赫伯特·费希尔
蒂莫西·艾伦·塔夫茨
克里斯托弗·蒂莫西·莫斯
[56]参考文献
US4555534 1985.11.26 C08K5/06
US4622354 1986.11.11 C08L67/06
US4948821 1990. 8.14 C08L67/06
审查员 高胜华

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于热塑性低糙度添加剂的改进剂
[57]摘要

本发明是一种长链脂肪酸与一种多羟基官能团或多环氧官能团化合物的多封端低聚体加成物。该多封端低聚体用于树脂组合物中以增强能改进成型组合物如汽车车身板的表面质量的热塑性低糙度添加剂的性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

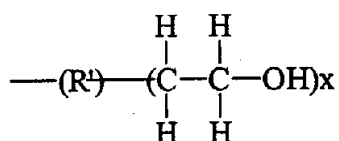
1、一种用于进一步反应生成熟化的热固性成型制品的树脂组合物，包括：

(a)一种不饱和聚酯；

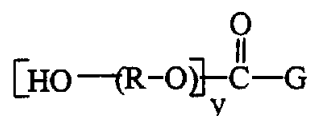
(b)一种用于改进所述成型制品表面质量的热塑性低糙度添加剂，该添加剂选自饱和聚酯、尿烷连接的饱和聚酯、聚丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物，或其混合物；

(c)一种或多种烯属不饱和单体，该单体与不饱和聚酯共聚；

(d)一种多封端的低聚体加成物，该加成物增强组分(b)的性能，并与熟化的不饱和聚酯和单体不相容，其中，该多封端的低聚体加成物是具有 8—22 个碳原子的长链脂肪酸与具有如下通式的多官能团低聚体反应制得的



I



II

在 I 中，

$x \geq 2$

R 是氢或者烷基；

R' 是双酚 A 的氧化乙烯和/或氧化丙烯加成物，酚醛树脂的氧化乙烯和/或氧化丙烯的加成物，纤维素和/或它们的氧化乙烯或氧化丙烯的加成物，并且，

在 II 中，

R 是烷基、环烷基或芳基；

G 是多官能基团，选择性地含有烷基、芳基、醚、多醚、酯、聚酯、尿烷、聚亚胺酯的键。

2、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的聚酯多醇是由聚对苯二甲酸乙二酯与二甘醇醇解形成的。

3、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯是晶状的，所述晶状聚酯在 50% 以上聚酯的苯乙烯溶液中在 25℃ 时是固体。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯是无定形的。

5、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯包含一种晶状聚酯和一种无定形聚酯的混合物。

6、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的酸为 2-乙基己酸，癸酸，辛酸，月桂酸，十四酸，十六酸，棕榈油酸，硬脂酸，异硬脂酸，油酸，亚麻酸，亚油酸，蓖麻油酸，妥尔油，脂油，松香酸，或其混合物。

7、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的酸是妥尔油脂肪酸。

8、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的多官能团低聚体具有の数均分子量低于 2000。

9、如权利要求 8 所述的组合物，其中所述的分子量小于 1200。

10、如权利要求 1 所述的组合物，其中(d)是由妥尔油酸与一数均分子量低于 800 的聚酯多醇反应制得的。

11、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的聚酯多醇由己二酸和二甘醇反应制得。

12、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述的多官能团低聚体是至少二封端的。

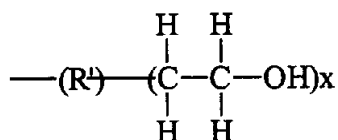
13、一种用于进一步反应生成熟化的热固性成型制品的树脂组合物，包括：

(a)一种不饱和聚酯，

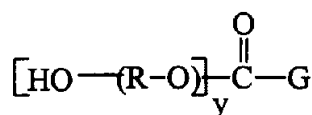
(b)一种用于改进所述成型制品表面质量的热塑性低糙度添加剂，该添加剂选自饱和聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯共聚物、甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物，或其混合物；

(c)一种或多种烯属不饱和单体，该单体与不饱和聚酯共聚，以及

(d) 一种多封端的低聚体加成物，该加成物增强组分(b)的性能，并与熟化的不饱和聚酯和单体不相容，其中，该多封端的低聚体加成物是具有 8—22 个碳原子的长链脂肪酸与具有如下通式的多官能团低聚体反应制得的



I



II

在 I 中，

$x \geq 2$

R 是氢或者烷基；

R' 是双酚 A 的氧化乙烯和/或氧化丙烯加成物，酚醛树脂的氧化乙烯和/或氧化丙烯的加成物，纤维素和/或它们的氧化乙烯或氧化丙烯的加成物，并且，

在 II 中，

R 是烷基、环烷基或芳基；

G 是多官能基团，选择性地含有烷基、芳基、醚、多醚、酯、聚酯、尿烷、聚亚胺酯的键。

14、一种如权利要求 13 的组合物，其中所述的聚酯多醇是由聚对苯二甲酸乙二酯与二甘醇醇解形成的。

15、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯是晶状的，所述的晶状聚酯在 50% 以上聚酯的苯乙烯溶液中在 25℃ 时是固体。

16、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯是无定形的。

17、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的不饱和聚酯包括一种晶状聚酯和一种无定形聚酯的混合物。

18、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的酸是 2-乙基己酸、癸酸、辛酸、月桂酸、十四酸、十六酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、亚麻酸、亚油酸、蓖麻油酸、妥尔油、脂油、松香酸，或其混合物。

19、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的酸为妥尔油脂肪酸。

20、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的多官能团低聚体具有数均分子量低于 2000。

21、如权利要求 20 所述的组合物，其中所述的分子量低于 1200。

22、如权利要求 13 所述的组合物，其中(d)是由妥尔油酸与一种具有数均分子量低于 800 的聚酯多醇反应制得的。

23、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的聚酯多醇是由己二酸和二甘醇反应制得的。

24、如权利要求 13 所述的组合物，其中所述的多官能团低聚体是至少二封端的。

说 明 书

用于热塑性低糙度添加剂的改进剂

塑料，例如用于外表的汽车部件的玻璃纤维增强的热固性聚酯树脂的应用一直在稳步增加。由于这些固化的树脂体系强度高、耐热，它们能够成功地形成一个塑料部件而代替几个金属部件。然而它们是相当易损坏的，而且由于消费者要求较好的质量，所以必须改进表面抛光平滑度和尺寸稳定性。

许多产品已用于改进塑料部件的表面质量。这些产品降低表面粗糙度，并且改进表面平滑度或“糙度(profile)”而被称为低糙度添加剂(LPA's, low profile additives)。当表面粗糙时，在高倍放大下，截面显示出高峰和深谷。当表面较平滑时，截面也较平滑，有较低的峰和较浅的谷。有效的 LPA 能降低最高峰和最浅的谷之间的差距。但即使是最好的 LPA's 也不能得到镜状表面。

已经使用各种聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、G-己内酯和 PPG 的聚酯的低聚体和二酸以改进 LPA's 的有效性。然而这些产品趋向于引起这些固化的树脂体系的巴科尔硬度和物理性能的显著是降。由终端是羟基的多元醇和聚酯低聚体用于板状成型化合物(SMC)中引起的其它问题可能包括由模具打开时释放的挥发物增加而引起的“冒烟”。使用并配制前贮存这些体系还可能通过酯基转移的加速和添加剂混入碱性树脂中而使有效性受到损失。区分出没有这些缺点的材料将会是有益的，这样的材料会改进低糙度添加剂的效果并提供较好的“A”级表面。

已发现用脂肪酸如硬脂酸、月桂酸和妥尔油封端的多元醇和聚酯低聚体比未封端的低聚体更有效。脂肪酸封端的材料还表明是良好的润湿剂，能改进固体的分散、粘度和流动性。脂肪酸封端的低聚体还能改进成型部件的脱模和表面光泽。出人意料的是这种封端还显示出能消除使 SMC 成型时有时能看到的“冒烟”，并显著地减少酯基转移，从而延长添加剂配

制后在贮存体系中的有效性。

已发现一些与固化的树脂相容的低糙度添加剂改进剂对巴科尔硬度和物理性能有明显的副作用，而且还会延缓低压成型化合物(LPMC)的固化。低压成型化合物由晶状的不饱和碱性树脂、低糙度添加剂和不饱和单体反应物以及抑制剂、固化引发剂和填充剂配制成。LPMC 制剂在 120°F 以上是液体，但冷却到 90°F 以下所述碱性树脂结晶，而且制剂固化，粘度达到超过 50 兆厘泊。LPMC 板材象板状成型化合物一样制备但仅含有足够的玻璃以能够加工(2—6%(重量))。板材的切片放到在约 90°C(194°F)的模具中的玻璃纤维预型件的顶部。当模具封闭时，在非常低的压力下，晶状树脂熔化，并且这种充有液体的树脂流动并填充模腔，在 5—10 分钟内固化成最终部件。

关于熟化的热固性基体的数据暗示对 LPMC 的物理性质的副作用是由可溶解的添加剂对基体的增塑引起的。从理论上说与熟化的基体不相容的添加剂不会有这样的增塑效果，并且会得到较好的物理性能，其它的用各种脂肪酸封端的低聚体被证实在熟化过程中在基体内形成一个单独的相。这些脂肪酸封端的低聚物或加合物象低糙度添加剂一样与熟化的不饱和聚酯和单体相容。测定表明，大多数多封端的低聚体就象表面质量改进剂一样有效，在熟化的热固性方面不相容，而且通常几乎不显示出对物理性质和巴科尔硬度的副作用。

已经发现有效的低糙度添加剂改进的多封端的而且与熟化的热固性基体不相容的低聚体，可由许多种用脂肪酸封端的低聚体制备。由于这些化合物在熟化过程中形成一个单独的相，对物理性质和巴科尔硬度的副作用大大降低。另外，这些添加剂是有效的润湿剂，能降低填充的树脂的加工粘度和改进填充剂的分散、流动、表面光泽和脱模。

附图是按照 US 专利 4,853,777 中描述的数字指标的成型的饰板的表面质量曲线图。指标数越低，表面越好或越平滑。钢板有 70—90 的指数。玻璃板有 15—25 的指数。成型的复合的汽车外部的车身板应有 50—70 的

指数。低糙度添加剂和改进剂的浓度按每百份用于含有不饱和聚酯树脂、低糙度添加剂、反应单体和多封端的低聚体改进剂的三个成型制剂的树脂的份数给出。该图记录了在零份本发明的改进剂存在下(圆圈)、一份本发明的多封端的低聚体改进剂存在下(三角)、和四份本发明的多封端的低聚体改进剂存在下(方块)各种含量低糙度添加剂的表面质量。

本发明是使用多封端的低聚体改进剂，所述改进剂与聚酯热固性成型组合物的熟化的基体不相容，以改进低糙度添加剂的效果并改进这样的成型组合物的收缩控制和表面质量。这些多封端低聚体改进剂的实例是低分子量的聚酯低聚体，所述低聚体是基于对苯二酸、间苯二酸与其他二羧酸与二元醇如 1,2-亚乙基二醇、二甘醇、1,4-丁二醇反应的反应物，且用脂肪酸封端，该脂肪酸有 8 至 22 个碳原子，如妥尔油脂肪酸、月桂酸、硬脂酸或油酸。

这样封端的低聚体当单独使用时并不表现得象有效的低糙度添加剂，但它们确实显著地增加常规低糙度添加剂的效果。由于它们不能溶于(相容于)熟化的热固性基体中，而且在熟化反应过程中形成一单独的相，物理性质和巴科尔硬度的损失被大大降低或消除，所述损失是当相容的添加剂使热固性基体增塑时通常见到的。脂肪酸端基还使该添加剂成为一种非常有效润湿剂，可降低加工粘度并改进固体分散、光泽、脱模、和树脂流动。成型部件的测定还表明用多封端的低聚体改进剂代替一部分低糙度添加剂产生了相同或更好的表面质量，而且同时显著地增加了物理性质，如抗拉强度和抗弯强度。这些改进剂还降低固化部件的吸水性。

参照附图清楚地表明一份或四份改进剂对 SMC 中的尿烷连接的聚酯多醇低糙度添加剂的影响。图中的用零份改进剂(圆圈)的数据表示在 16phr 低糙度添加剂下得到最好的表面质量为约 75。加入一份改进剂将表面质量从约 75 改进到约 65，而加入四份改进剂进一步将表面质量改进至约 55(单个箭头)。

研究附图中的对角断续线展现出本发明的一个实际应用。这表明用户

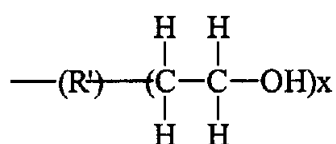
可以通过加入 1 份多封端的低聚体改进剂而将低糙度添加剂从 16 份降至 14 份，并且得到改进的表面质量 68，同时增进物理性质如抗拉强度。相似地，通过将低糙度添加剂降至 12 份并加入 4 份改进剂会得到表面质量和改进的物性的较好结合，产生 60 的表面质量和改进的抗拉强度。

其中使用了本发明的多封端低聚体的聚酯树脂体系的第一组分是一种不饱和聚酯树脂。这些树脂通常由不饱和酸或酐与多元醇反应制得，使用的方法和反应物对于聚酯技术领域中的技术人员是公知的。例如参见 Kirk-Othmer，化学技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)，第三版，第 18 卷，第 575—580 页(1982)，这篇文献全文在此引入本文作为参考。常规反应物包括马来酸、富马酸、乌头酸、中康酸、马来酐、衣康酸酐、柠康酐、它们的混合物等，且二醇类如乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基戊二醇、乙氧基化的和 / 或丙氧基化的双酚 A、三羟甲基乙烷、氢化双酚 A、三羟甲基丙烷、二聚环戊烯乙二醇、二溴新戊二醇、它们的混合物等。在某些情况下，聚酯树脂可以进一步含有其他化合物作为共缩合单元，如二元芳香酸和酐以及饱和的二元脂肪酸作为改进剂。这样的化合物的例子包括邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、乙二酸、琥珀酸、壬二酸、癸二酸等，而且对苯二酸、各种氢化的邻苯二甲酸酐衍生物、1,2,4-苯三酸酐、环己烷二羧酸、氯菌酸酐、四溴苯二甲酸和四氯二甲酸等。无定形和晶状不饱和聚酯树脂和它们的混合物都与本发明的多封端的低聚体改进剂一起使用。该树脂组合物含有不饱和聚酯，所述的不饱和聚酯可以是晶状的，所述晶状聚酯在 50% 以上聚酯的苯乙烯溶液中在 25℃ 时是固体。

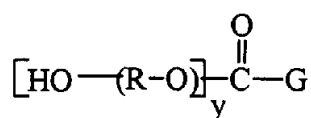
本发明的多封端低聚体在其中使用的树脂组合物中的第二组分是一种用于改进成型制品的表面质量的热塑性添加剂。这些添加剂一般称为低糙度添加剂(LAPs)。一种这样的添加剂是 URALLOY 杂化聚合物低糙度添加剂，可从阿什兰化学公司阿什兰石油分公司(Ashland Chemical Company,

Division of Ashland Oil, Inc.)得到，是一种异氰酸酯封端的预聚物和一种聚酯多羟基化合物的聚亚胺酯低聚体反应产物，在 US 专利 4,421,894 中有记载，这篇专利结合在此作为参考。其它的与本发明添加剂类似使用的低粘度添加剂包括聚乙酸乙烯酯聚合物和共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、和共聚物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、和由二元酸或酐如琥珀酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯三酸或它们的酐等与二醇类如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、聚环氧乙烷乙二醇(polyethylene oxide glycol)的乙二醇类、聚环氧丙烷的乙二醇类、丁二醇、环己烷二甲醇等反应制得的饱和聚酯。还包括各种苯乙烯聚合物和共聚物，聚苯乙烯-丁二烯等。

树脂组合物的第三组分是本发明的多封端低聚体。所述多封端的低聚体由多官能团低聚体与 2 或多种脂肪酸反应制得。可以使用的多官能团低聚体的例子包括下式的多羟基化合物。



I



II

其中 $x \geq 2$

其中 R 基可以是氢或烷基，且 R'是双酚 A 的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物、酚醛树脂的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物、和纤维素和 / 或它们的氧化乙烯或氧化丙烯加成物。结构式 II 表示的低聚体还可以用作这些添加剂的多元醇部分，其中 R 可以是烷基、环烷基、或芳基而且 G 是一个多官能基团($y \geq 2$)，该基团可以含有烷基、芳基、醚、多醚、酯、聚酯、尿烷或聚亚胺酯的键。多官能团环氧化物的相似部分也可使用，所述环氧化物由环氧化物和酸的亲核加成得到 β 羟基酯而形成多封端的低聚体。另外，任意的各种醇酸树脂也可用于本发明。醇酸树脂在本领域中是公知的，

例如可见 Kirk-Othmer, 第三版, 第 2 卷, 第 18 页。一般这样的低聚体的数均分子量是低的, 优选小于 2000。低聚体是经典的饱和化合物, 然而只要具体的不饱和对于苯乙烯有低的反应速度, 一定程序的不饱和是允许的。该低聚体的两个或更多的官能团位置容易连接具有 8 至 22 个碳原子的长链脂肪酸。

用于与多官能团低聚体反应的有用的 C8 至 C22 单官能团羧酸包括: 月桂酸、亚油酸、亚麻酸、油硬脂酸、硬脂酸、蓖麻油酸、十一酸、十七酸、十字酸(crucic)、棕榈油酸、反油酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、油酸、十四酸、十六酸、二十酸、二十二酸、斑鸠菊酸、妥尔油脂肪酸、和它们的混合物。月桂酸、硬脂酸和妥尔油脂肪酸是优选的酸。

树脂体系中的第四组分是一种或多种烯属不饱和单体, 该单体与不饱和聚酯组分共聚。有用的单体包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、二乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、各种丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯等。最常用和优选的单体是苯乙烯。

其它的非必需组分包括脱模剂, 如硬脂酸锌和硬脂酸钙, 填充剂如碳酸钙、飘尘、木粉、云母、玻璃或陶瓷珠, 固化促进剂如有机钴化合物, 固化引发剂如过氧酯、二烷基过氧化物、烷芳基过氧化物、二芳基过氧化物、过氧缩酮和酮的过氧化物。抑制剂如丁基羟基甲苯(BHT)、对苯醌(PBQ)、氢醌(HQ)、四氢化醌(THQ)也是非必需组分。另外, 一些成型组合物如板状成型化合物(SMC)或予制整体成型化合物(BMC)必须被增稠以使玻璃增强与填充后的聚酯树脂制剂混合后容易加工。这种增稠通常是通过在一种含有无机碱如镁或钙的氧化物和或氢氧化物的“B-面”中混合而进行的。树脂中的聚合物上的剩余的羧酸末端与所述碱反应, 使该链与一离子键结合到一起。通过增加聚合物的分子量从而增加了其“表观粘度”, 进行所需的增稠。还可以使用其它的增稠手段, 如聚合物结晶或尿烷键的形成。

在下面的实施例中除非另外说明所有份数是重量份, 并按公制表示。

所有的引用文献在此结合参考。

实施例 A、B、C、D、E 和 F 描述制备本发明的各种多封端的低聚体改进剂，该剂改进热塑性低糙度添加剂在板状成型化合物(SMC)、予制整体成型化合物(BMC)、和低压成型化合物(LPMC)中的性能。

实施例 A

用二甘醇通过酯基转移将回收的废聚对苯二甲酸乙二醇酯在 225° — 240°C 下消化成数均分子量为约 400，从而制得改进剂加成物(用于实施例 3、4 和 5)。然后用妥尔油脂肪酸将该产品的羟基链尾封端。2710 克的聚对苯二甲酸乙二醇酯和 1210g 二甘醇在一个玻璃的树脂釜中加热至 240°C 并保持 3.5 小时。该产品可溶于 50% 的乙酸丙二醇一甲基醚酯中。羟基值在 320 和 330 之间，数均分子量为每羟基 170 至 175。将 6080 克妥尔油脂肪酸加入，并用氮气喷射将混合物加热至 215°C 且保持直至酸值降到 4 至 8。该产品是一种油性的半液体，粘度为 3000 至 3500 厘泊，而且使用时 100% 不挥发。

实施例 B、E 和 F

改进剂加成物 B(用于实施例 6 和 9)是己二酸和二甘醇的一种羟基终端的低聚体，该低聚体用妥尔油脂肪酸在两端封端。将 1828 克的己二酸和 1772 克的二甘醇放入一个 4 升的玻璃树脂釜中。在氮气喷射下，温度缓慢增至 210°，同时除去大约 450 克水。当酸值降至 1 以下时，羟基值为 135—140。将 613 克妥尔油脂肪酸和 887 克低聚体产物加到一个 2 升玻璃树脂釜中。混合物被缓慢加热至 210°，同时除去水直至酸值在 4 至 8 之间。多封端的低聚体改进剂产物是一种油性的液体，粘度为约 700 厘泊，而且使用时 100% 不挥发。按相似的方法制备其它添加剂，如由一种己二酸和环己烷二甲醇低聚体(加成物 E)制备月桂酸加成物低聚体以及由环己烷二甲醇低聚体(加成物 F)制备妥尔油脂肪酸加成物。

实施例 C

由双酚 A 与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物(SYNFAC 8026, 可由米利根化学公司(Milliken Chemical Co.)得到)用硬脂酸封端制得改进剂加成物 C(用于实施例 1, 2 和 3)。449 克硬脂酸和 222 克 SYNFC 8026 乙氧基化的 / 丙氧基化的双酚 A 加入一个 1 升玻璃树脂釜中, 同时加入 0.07 克 FASCAT 4100 一水合丁基锡氧化聚合催化剂(M&T 化学公司(M&T Chemicals))。在充分混合下混合物被加热至 200℃。酯产物是一种晶状固体并溶解于苯乙烯中用于实施例 1、2 和 3, 不挥发物占 75%。

实施例 D、E 和 F

由一种多官能团的环氧化合物和妥尔油酯肪酸制备改进剂加成物 D。将 594 克妥尔油脂肪酸和 394 克 Epon 828 双环氧化物树脂(壳牌化学公司(Shell Chemical))加入一个 1 升玻璃树脂釜中。加入约 2.4 克 Aerojet 促进剂(Aerojet Accelerator) AMC-2 钴配位催化剂(Aerojet 化学公司(Aerojet Chemical Operations, Sacramento, 加利福尼亚州)。混合物被加热至 150℃, 并充分混合 1.5 至 2 小时。 β -羟基酯产物用于实施例 3, 不挥发物占 100%。

实施例 G

晶状碱性树脂

制备几种晶状碱性树脂并用于某些实施例中。这些树脂由富马酸(FA)和新戊二醇(NPG)制备, 所述醇用丙二醇(PG)或丙二醇(PG)和乙二醇(EG)的混合物改性。使用摩尔百分比为 6 至 10 的过量的二醇, 反应物被加热到 140℃至 195℃之间, 并除去水直至以每克样品的 KOH 毫克数表示的酸值为 28—32。将生成的不饱和聚酯树脂在抑制的苯乙烯中降至含 65%不挥发物。

实施例

在下面的实施例 1 中，将改进剂加入到一种含有 AROPOL Q8000 饱和聚酯低糙度添加剂的体系中，该添加剂由阿什兰化学公司阿什兰石油分公司(Columbus, 俄亥俄州)出售。

实施例 1				
组分	1 号制剂 (phr)	2 号制剂 (phr)	3 号制剂 (phr)	4 号制剂 (phr)
晶状碱性树脂 ¹	74.0	75.5	75.5	77.0
Q8000 尿烷连接饱和聚酯低糙度添加剂	20.0	18.0	18.0	16.0
苯乙烯	4.0	1.5	0.5	1.0
甲基丙烯酸甲酯	2.0	2.0	2.0	2.0
丁基羟基甲苯(BHT)	0.08	0.08	0.08	0.08
VDI 钴促进剂 ²	0.1	0.1	0.1	0.1
碳酸钙填充剂	150.0	150.0	150.0	150.0
Perkadox 16 过氧引发剂 ³	0.5	0.5	0.5	0.5
L-256 过氧引发剂 ⁴	1.5	1.5	1.5	1.5
Ethox® DL-14 相容添加剂 ⁵	-	3.0	-	-
不相容改进剂加成物 C ⁶	-	-	4.0	4.0
巴科尔硬度	34.8	26.3	31.8	36.2
基体改变	-1.0	-0.3	+0.5	0.0
mils/inch	收缩	收缩	膨胀	不变

¹ 是由富马酸 / 新戊二醇 / 丙二醇按 100 / 60 / 40 摩尔比制备的晶状树脂。酸值 28—32，在苯乙烯中不挥发物占 65%。

² 是可由门尼化学公司(Mooney Chemicals)得到的钴的有机酸盐(12%金属)

³可由阿克佐美洲公司(Akzo America, Inc.)得到

⁴可由奥托化学北美公司(Atochem North America, Inc.)得到

⁵是聚二月桂酸乙二醇酯, EO segment Mn 600, 可由埃森化学公司(Ethox Chemicals, Inc.)得到。

⁶是如实施例 C 所述制备的二硬脂酸封端的低聚体。

在制剂 3 和 4, 以制剂 1 使用较少的 LPA, 使用不相容的改进剂加成物 C 使巴科尔硬度的降低减至最小(参见制剂 2 中的相容材料)并表明改进了收缩对比。制剂 2 含有相容的改进剂 Ethox DL-14 表面活性剂改进了收缩对比但使巴科尔硬度降低了约 23%。

在下面的实施例 2 中, 本发明的不相容的改进剂加成物 C 用于含有晶状碱性树脂, Uralloy[®] 杂混复合树脂 LPNT 低糙度添加剂(由阿什兰化学公司出售)和二环戊二烯无定形碱性树脂的一种低糙度成型化合物中。

实施例 2		
组分	1 号制剂(phr)	2 号制剂(phr)
晶状 ¹ 碱性树脂	71.0	72.5
Uralloy LPNT 杂混树脂低糙度 ² 添加剂	25.0	17.5
加成物 C ³	-	4.0
DCPD 无定形碱性树脂 ⁴	2.0	2.0
甲基丙烯酸甲酯	2.0	2.0
丁基羟基甲苯(BHT)	0.08	0.08
碳酸钙填充剂	150.0	150.0
Perkadox 16 过氧引发剂	0.5	0.5
L-256 过氧引发剂	1.5	1.5
巴科尔硬度	14.7	35.8
基体收缩	-0.4	-0.4

¹是与实施例 1 中的脚注 1 相同的树脂

²是由阿什兰化学公司出售的聚亚胺酯 LPA, 在苯乙烯中不挥发物占 40 %。

³是按实施例 C 所述制备的硬脂酸双封端的乙氧化丙氧化双酚 A 不相容改进剂。

⁴是阿什兰化学公司的产品 AROPOL 8014: 在苯乙烯中不挥发物占 72—75%, 酸值 18—35, 沱粘度 10—12

在 2 号制剂中使用不相容的改进剂使巴科尔硬度显著改进, 同时保持收缩对比。从而表明本发明的多封端低聚体改进剂与尿烷低聚体低糙度添加剂一起使用的效果。

在实施例 3 中, 本发明的三种封端的低聚体改进剂用于含有不挥发物占 65% 的晶状碱性树脂、由阿什兰化学公司出售的 Q8000 低糙度添加剂和由阿什兰化学公司出售的在 194° F(90°C)成型的 AROPOL 8014 二环戊二烯(DCPD)改进的碱性树脂的一种低压成型化合物(LPMC)体系中。

实施例 3				
组分	1 号制剂 (phr)	2 号制剂 (phr)	3 号制剂 (phr)	4 号制剂 (phr)
晶状碱性树脂 ¹	73.0	73.0	73.0	76.0
Q8000 饱和聚酯低糙度添加剂	17.0	17.0	17.0	20.0
加成物 C ²	4.0	-	-	-
加成物 D ³	-	3.0	-	-
加成物 A ⁴	-	-	3.0	-
DCPD 无定形碱性树脂 ⁵	2.0	2.0	2.0	2.0
苯乙烯	2.0	3.0	2.0	-
甲基丙烯酸甲酯	2.0	2.0	2.0	2.0
丁基羟基甲苯	0.08	0.08	0.08	0.08
碳酸钙填充剂	150.0	150.0	150.0	150.0
Perkadox 过氧引发剂	0.5	0.5	0.5	0.5
L-256 过氧引发剂	1.5	1.5	1.5	1.5
巴科尔硬度	39.4	40.1	41.4	42.0
基体改变 (mils/in)	0 不变	-0.5 收缩	+0.4 膨胀	-0.5 收缩

¹ 是由富马酸 / 新戊二醇 / 丙二醇 / 1, 2-亚乙基二醇按 100 / 60 / 30 / 10 摩尔比制备的晶状树脂。酸值 28 至 32, 在苯乙烯中使用, 不挥发物占 65%。

² 是按实施例 C 所述制备的二硬脂酸封端的低聚体改进剂

³ 是按实施例 D 所述制备的二树脂酸封端的低聚体改进剂

⁴ 是按实施例 A 所述制备的二树脂酸封端的低聚体改进剂

⁵ 是 APOPOL 8014

制剂 1、2 和 3 含有比制剂 4 少的饱和聚酯 LPA。取代部分饱和聚酯 LPA 的三种不同的改进剂在同等或改进的收缩对比下提供相同的硬度。

实施例 4 表示将三种不同的多封端低聚体改进剂用于一种 194°F(90°C)成型的低糙度成型化合物中。

实施例 4						
组分	(phr)1 号制 剂	(phr)2 号制 剂	(phr)3 号制 剂	(phr)4 号制 剂	(phr)5 号制 剂	(phr)6 号制 剂
晶状碱性树脂 ¹	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
Q8000 低糙度添加剂	-	-	-	17.0	17.0	17.0
加成物 A ²	10.0	-	-	3.5	-	-
加成物 E ³	-	10.0	-	-	3.5	-
加成物 F ⁴	-	-	10.0	-	-	3.5
苯乙烯	12.0	12.0	12.0	2.0	2.0	2.0
甲基丙烯酸甲酯	2	2	2	2	2	2
丁基羟基甲苯	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
脱模 ⁵	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CaCO ₃ 填充剂	150	150	150	150	150	150
Perkadox 16	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
L-256	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

制剂	巴科尔硬度	基体收缩 (mils/in)	评价
1	45.5	-17.6	差的不均匀相明显,在饰板基体上可见白斑状物料
2	50.2	-12.0	差的不均匀相明显,在饰板基体上可见白斑状物料
3	48.0	-10.2	差的不均匀相明显,在饰板基体上可见白斑状物料
4	37.3	-0.5	白色、光泽的均匀相明显
5	43.2	-1.5	灰白、均匀相明显
6	35.0	-0.9	白色、均匀相明显

¹ 是由富马酸 / 新戊二醇 / 丙二醇 / 乙二醇按 100 / 60 / 30 / 10 摩尔比制备的晶状树脂。酸值 28 至 32, 在苯乙烯中使用不挥发物占 65%。

² 是实施例 A 中制备的二树脂酸封端的低聚体。

³ 是实施例 E 中制备的二月桂酸封端的低聚体。

⁴ 是实施例 F 中制备的二树脂酸低聚体。

⁵ 是出自 Specialty Products Co. 的 Specialty 102。

制剂 1、2 和 3 仅含有增强的加成物并表现出大的收缩, 这表明这些加成物单独使用有时不是低糙度添加剂。分别含有增强加成物 A、E 和 F 以及 Q8000 饱和聚酯 LPA 的制剂 4、5 和 6 表现出良好的收缩对比。

实施例 5 表明由阿什兰化学公司产品 Q8000 饱和聚酯低糙度添加剂制成的晶状碱性树脂对不用、用单和用二脂肪酸终端封端的低聚体改进剂的响应。

实施例 5							
组分	(phr) 1 号 制剂	(phr) 2 号 制剂	(phr) 3 号 制剂	(phr) 4 号 制剂	(phr) 5 号 制剂	(phr) 6 号 制剂	(phr) 7 号 制剂
晶状碱性树脂 ¹	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0
AROPOS Q8000 LPA ²	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
苯乙烯	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5.0
甲基丙烯酸甲酯	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加成物 A ³	3.5	-	-	-	-	-	-
E400 聚乙二醇 ⁴	-	3.5	-	-	-	-	-
Ethox ML-14 ⁵	-	-	3.5	-	-	-	-
Ethox DL-14 ⁶	-	-	-	3.5	-	-	-
Ethox TO-16 ⁷	-	-	-	-	3.5	-	-
Ethox DTO-14 ⁸	-	-	-	-	-	3.5	-
碳酸钙填充剂	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0
Perkadox 16 过氧引发剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
L-256 过氧引发剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
巴科尔硬度	26	28	29	26.3	27.3	24.0	33.5
基体收缩(mils/in)	+0.7	-0.8	-0.3	+0.07	-0.1	+0.7	-2.1

¹是与实施例 3 相同的碱性树脂

²是饱和聚酯低糙度添加剂，不挥发物占 50%，阿什兰化学公司。

³是实施例 A 中制备的二树脂酸封端的低聚体

⁴是分子量为 400 的聚乙二醇，可由道氏化学公司(Dow Chemical Co.)得到

⁵可由埃森化学公司(Ethox Chemicals, Inc.)得到，聚一月桂酸乙二醇酯(EO 段，数均分子量(Mn)约 600)相容添加剂

⁶可由埃森化学公司得到，聚二月桂酸乙二醇酯(EO 段 Mn 约 600)相容添加剂

⁷可由埃森化学公司得到，聚一树脂酸乙二醇酯(EO 段 Mn 约 600)相容添加剂

⁸可由埃森化学公司得到，聚二树脂酸乙二醇酯(EO 段 Mn 约 600)不相容添加剂。

应当注意的是：添加剂 ML-14、DL-14、TO-16 和 DTO-14 都有聚乙二醇的一个中心段。该实施例表明使该添加剂用妥尔油脂肪酸一端封端比不封端产生较少的收缩，二封端产生膨胀而不是收缩。加成物 A 用妥尔油脂肪酸二封端。

实施例 6 描述 SMC 制剂，含有一种无定形不饱和聚酯碱性树脂、三种不同的低糙度添加剂和改进剂加成物 B。

实施例 6						
组分	1	2	3	4	5	6
AROPOL Q6585 ¹	65.0	69.0	59.0	71.1	60.0	60.0
聚乙酸乙烯酯 LPA(40%NV)	35.0	25.0	-	-	-	-
聚甲基丙烯酸甲酯 LPA(31.5%NV)	-	-	41.0	23.7	-	-
Uralloy [®] 杂混树脂 2035LPA(40%NV)	-	-	-	-	40.0	30.0
加成物 B	-	4.0	-	3.9	-	4.0
苯乙烯	0	2.0	-	-	-	6.0
妥尔油脂肪酸	1.0	-	1.0	-	0.5	-
VDI 钴促进剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
丁基羟基甲苯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
过苯甲酸叔丁酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
填充剂	180.0	180.0	150.0	150.0	200.0	200.0
硬脂酸锌	4.5	4.5	5.5	5.5	4.5	4.5
MgO ² 增稠剂	2.3	2.5	2.5	2.7	3.9	3.9
表面质量的 Ashland 指数	87	65	116	107	74	57

¹ 无定形不饱和聚酯树脂(丙二醇和马来酸), 酸值 28—32, 在苯乙烯中不挥发物占 65%, 可由阿什兰化学公司得到

² MgO 在一种低 AV 不饱和聚酯中的 33% 的分散体。

实施例 6 表明本发明的改进剂加成物 B 在使用三种不同的低糙度添加剂和一种无定形不饱和聚酯树脂体系的 SMC 制剂中的效果。

实施例 7 使用一种多官能团的多元醇, 该化合物由二甘醇和熟化的不饱和聚酯树脂之间的醇解反应制得, 所述树脂用二至六个妥尔油脂肪酸分

子封端并有各种数量的由马来酐带来的不饱和键。

出于板状成型化合物的熟化的聚酯—苯乙烯共聚物与二甘醇反应。过量的二醇从产物中洗掉直至羟基数为约 505，提示羟基的当量重量为 111。然后一当量的二醇和一当量的妥尔油脂肪酸在一反应瓶中化合，并使用 0.1%(重量)的 Fascat 4100 催化剂(出于 M&T 化学公司的水合的一丁基锡氧化物)。该混合物在 190℃—210℃反应约 6.5 小时并且最后酸值为 4.6。该产品标为加成物 GP-1。

加成物 GP-2 是由洗涤后羟值为 399(当量重量 141)的醇解产物制备的。将一当量的该二醇加入一反应瓶中，瓶中还装有 2/3 当量的妥尔油脂肪酸(当量重量 286)、1/3 当量的马来酐和二环戊二烯的反应产物(当量重量 260)，所述产物随后已被异构成化富马酸异构体，还装有 0.1%(重量)的 Fascat 4100。所述混合物在 190℃—210℃反应 2—3 小时，最后酸值为 10.7。

加成物 GP-3 和 GP-4 是由洗涤后羟基值 399(当量重量 141)的醇解产物制备的。一当量的多元醇与 2/3 当量的妥尔油脂肪酸(当量重量 286)和 0.1%(重量)的 Fascat 4100 在 180℃—190℃反应约 3.5 小时，最后酸值为 2。产物的一半放在旁边并标为 GP-3。其余的含有约 1/6 摩尔当量的羟基的产物与 1/6 摩尔马来酐在 120℃—140℃反应 2.5 小时。当红外分析产物表明无残留的马来酐时反应结束。

实施例 7					
出于熟化的聚酯醇解产物的增强加成物					
组分	#1(phr)	#2(phr)	#3(phr)	#4(phr)	#5(phr)
AROPOL Q6585 ¹	55.0	62.0	62.0	62.0	62.0
Uralloy [®] 杂混树脂 2035	45.0	30.0	30.0	30.0	30.0
LPA					
苯乙烯	-	4.0	4.0	4.0	4.0
加成物 GP-1	-	4.0	-	-	-
加成物 GP-2	-	-	4.0	-	-
加成物 GP-3	-	-	-	4.0	-
加成物 GP-4	-	-	-	-	4.0
VDI 钴促进剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
丁基羟基甲苯(抑制剂)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
过氧化物引发剂,TBPB	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CaCO ₃ 填充剂	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
硬脂酸锌(脱模)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
MgO 增稠剂(33%分散体)	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
Ashland 指数(LORIA [®])	71	57	68	60	61

[®]LORIA 是阿什兰石油公司的注册商标

¹ 由丙二醇和马来酸得到的无定形不饱和聚酯树脂(酸值 28—32, 在苯乙烯中不挥发物占 65%)。

实施例 7 中的 #2 和 #4 制剂表明了加成物在 URALLOY 2035 低糙度添加剂中的效果。#3 制剂表明用高活性的不饱和富马酸低聚体代替 1/3 妥尔油脂肪酸显著降低了改进剂加成物的效果。另一方面 #5 制剂还含有不饱和部分。然而马来酸双键与苯乙烯反应很慢, 从而不降低加成物

GP-4 的效果。

实施例 8 表明一种醇酸树脂用作一种改进剂时的效果。醇酸树脂主要是脂肪酸终端的饱和聚酯。关于醇酸树脂和它们的工艺的描述，参见醇酸树脂技术(Alkyd Resin Technology)，T. C. Patton，Interscience 出版社，1962，或 Kirk-Othmer 化学技术百科全书，第 4 版，第 2 卷第 53ff 页。

如下制备一种醇酸树脂。将妥尔油脂肪酸(570g)、季戊四醇(190g)、和邻苯二甲酸酐(240g)加到一个两升的树脂釜中并在搅拌下在 400°F 加热 1.5 小时。除去约 43ml 水，然后釜温增至 480° F 并保持 1 小时。所得到的醇酸树脂的 AV 为 3.4。将其冷却至 150°F，将 429g 苯乙烯和 0.3g 对苯醌搅入树脂中直至得到棕色溶液。该溶液将在下面使用并称为组合物 A 中的醇酸树脂溶液。

下面的制剂与 27%(重量)的 1"割断的 OCF980 玻璃纤维化合成 SMC 片来测定醇酸作为表面质量改进剂的效果。达到合适的成型粘度后(约 15—25 兆厘泊)，这些化合物在 300° F 和 1000psi 模制 2 分钟成 12 英寸×12 英寸近似 100 密尔厚的块。然后用 Loria 表面分析仪评估这些块的表面质量。表中所记载的数是 Ashland 指数，该指数越低表示表面质量越好。

实施例 8		
	A 制剂	B 制剂
不饱和聚酯 ¹	769g	720g
LPA ²	334	480
醇酸树脂溶液	69	—
促进剂 ³	0.6	1.2
BHT ⁴	6.0	12
苯乙烯	60	—
过苯甲酸叔丁酯	18	18
硬脂酸锌	54	54
Ca(CO ₃)	2640	2564
B—面 ⁵	42	32
LORIA ⁶	57	80

¹ 是一种由丙二醇和马来酐用 6—8% 过量二醇制备的不饱和聚酯(AV=30)的 65% 苯乙烯溶液。

² 是 Uralloy 85—05 杂混复合树脂，一种饱和聚酯 / 尿烷 LPA 的含 40% 固体的苯乙烯溶液。

³ 是一种钴的有机酸盐，含 12% 金属。

⁴ 是含 10% 丁基化的羟基甲苯(BHT)的苯乙烯溶液

⁵ 是 33% MgO 在一种低 MW、低 AV PG / 马来酸聚酯中的分散体。

⁶ 用 LORIA 表面分析仪测定的值。

正如上面的实施例 8 所见，组合物 A(本发明的一个实施例)比不含本发明的改进剂的组合物 B 有明显好的表面质量。这种改进的表面甚至当实施例 A 中所用的 LPA 大大减少时也会观察到，而通常所述情况会导致较差的表面质量。

实施例 9 表明改进剂加成物用于含有一种不饱和聚酯碱性树脂、反应单体和 AROPOL Z8000 低糙度添加剂的 SMC 制剂。含有加成物 B 的制剂表现出改进的表面质量(Ashland 指数)、物理性质和吸水性(ASTM D 570)。

实施例 9			
组分	制剂 1	制剂 2	制剂 3
AROPOL Q6585 ¹	67.5	75.0	75.0
AROPOL Q8000 ² LPA(50% NV)	32.5	25.0	20.0
加成物 B	-	-	4.0
苯乙烯	-	-	1.0
丁基羟基甲苯	0.1	0.1	0.1
叔丁基过氧苯甲酸	1.5	1.5	1.5
填充剂	200.0	200.0	200.0
硬脂酸锌	4.5	4.5	4.5
MgO 增稠剂 ³	10.0	10.0	10.0
Ashland 指数(表面质量)	73	94	66
抗拉强度(ksi)	13.29	14.29	15.08
抗弯强度(ksi)	34.96	31.61	33.68
24 小时吸水率(wt.%)	0.77	0.68	0.42

¹ 无定形 UPE 树脂(丙二醇 / 马来酸), 酸值 28—32, 在苯乙烯中 65% NV, 可由阿什兰化学公司得到

² 饱和 PE 低糙度添加剂, 在苯乙烯中 50%NV, 可由阿什兰化学公司得到

³ 一种 11%MgO 的低酸值 UPE 载体分散体。

下述实施例 10 给出了 Budd 公司的 US 专利 4,622,354 的相稳定剂的性能。对两种制剂的红外光谱进行比较来判断长链酸与聚酯多醇的掺混物

能否在现场反应。该掺混物的红外光谱与酸和聚酯多醇的反应产物的红外光谱进行比较。

实施例 10

聚酯多醇与油酸和硬脂酸的未反应混合物的红外光谱在混合后 1, 6 和 10 天显示与来自聚酯多醇的羟基相同的羟基峰。混合后 1, 6 和 10 天的混合物还显示相同的来自酸基团和酯基团的重叠的羰基峰。因此, 没有现场的多封端低聚体加成物形成。如果有现场的反应, $-OH$ 和 $>C=O$ 峰的形状将会因为羰基和酸基形成酯而除去而发生改变。

将已发生反应的聚酯多醇和油酸以及硬脂酸的红外光谱用来与未反应的组分的红外光谱进行比较, 显示因为反应而 $-OH$ 峰消失。重叠的 $-COOH$ 和 $>C=O$ 峰的一部分也消失了, 而只留下尖的羰基单峰。

下述实施例 11 报导了使用酸的混合物、一种未封端的低聚体、酸与低聚体的一种混合物, 以及使用单独的脂肪酸或聚酯多醇的封端低聚体加成物 A(US4, 622, 354)的结果。

实施例 11

对酸、低聚体、封端低聚体加成物 A 的表面质量比较

添加剂(phr)		Ashland 指数
对照	#1	81
油酸 / 硬脂酸(4.5) [50/50]	#2	71
PET/DEG 加成物 A 的低聚体(4.5)	#3	78
低聚体 / 混合酸(4.5) [50/50]	#4	69
封端的低聚体加成物 A(4.5)	#5	60

配方:

组分	#1(phr)	#2(phr)	#3(phr)	#4(phr)	#5(phr)
AROPOL 6585 ¹	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5
URALLOY 2035 ²	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
苯乙烯	4.5	0	0	0	0
油酸	0	2.3	0	1.1	0
硬脂酸	0	2.3	0	1.1	0
加成物 A 的未封端的低聚体	0	0	4.5	2.3	0
加成物 A	0	0	0	0	4.5
环烷酸钴(12% Co 金属)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
叔丁基羟基甲苯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬脂酸锌	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
碳酸钙填料	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
过苯甲酸叔丁酯	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MgO 增稠剂 ³	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

¹ 无定形不饱和聚酯树脂(丙二醇和马来酸), 酸值 28 至 32, 苯乙烯中 65%非挥发物, 从阿什兰化学公司购得。

² 饱和聚酯 / 尿烷低糙度添加剂, 苯乙烯中 40%NV, 从阿什兰化学公司购得。

³ 在低酸值 UPE 不饱和聚酯载体中的 MgO 的 11%分散体

实施例 11 表明采用本发明的封端的低聚体加成物表面质量改进剂获得了优异的表面质量。Ashland 指数 60 是优异的 A 级汽车部件质量。

下述实施例 12 显示采用环构酸对聚酯低聚物封端以形成本发明的多封端低聚体加成物表面质量改进剂。

实施例 12

松香(树脂酸)封端的表面质量低聚体加成物

制备 加料:	组分	克
己二酸 / 二甘醇 聚酯低聚体 [OH] 值 = 131.5 [AV] = 1.3		441.4
松香 [AV] = 168		320
Fascat 4100 一水合的丁基锡氧化催化剂 M&T 化学公司的产 品		0.38

所述组分加至 1 升树脂釜中。在其混合并加热至约 240℃时，用氮气净化混合物。在酯形成时除去水。反应继续进行，直至其样品的酸值(mg/g)降至约 7.6。产物溶解在被 100ppm 叔丁基-邻苯二酚抑制至 80%非挥发物的苯乙烯中。

松香酸添加剂的有效性试验

组分	对照(phr)	添加剂(phr)
AROPOL Q6585 ¹	72.0	72.2
LPA, Uralloy LP2020 ²	21.2	21.2
苯乙烯	6.8	3.2
松香酸封端的加成物	0	0.1
环烷酸钴(12% Co 金属)	0.1	0.1
叔丁基羟基甲苯(抑制剂)	0.1	0.1
过苯甲酸叔丁酯(抑制剂)	1.5	1.5
碳酸钙填料	200.0	200.0
MgO 增稠剂 ³	3.5	3.5
Ashland 指数	100	83

实施例 12 的结果显示环结构的端基能与一种聚酯多醇反应生成一种有效的多封端低聚体加成物表面质量改进剂。

用加成物 B 的室温成型

固化时对收缩的好的控制是用热固性树脂获得一个平滑、成型好的表面的成型部件的关键。而是否是在室温下或在升高的温度下成型的部件是无关紧要的。热塑性低糙度添加剂已被用来控制不饱和聚酯树脂的熟化收缩。不幸的是, 这些低糙度添加剂的加入常常显示和 / 或降低了树脂体系的熟化程度。因此, 低糙度添加剂的较低水平是有益的。实施例 13 的制剂证明在室温熟化体系中使用加成物 B 的优点。

实施例 13		
组分	(phr)	(phr)
AROPOL Q6585 ¹	34.9	30.0
AR OPOL 8014 ²	11.6	10.0
AROPOL 2036 ³	15.0	23.0
LPA ₁ URALLOY LP2020 ⁴	10.0	7.0
LPA ₁ APOPOL Q8000 ⁵	10.0	7.0
加成剂 B	0	4.0
苯乙烯	8.9	12.5
甲基丙烯酸甲酯单体	4.0	4.0
煅制氧化硅	0	0.7
Tween 20 表面活性剂	0	0.2
四氢化醌	0.2	0.04
环烷酸钴(12% 钴金属)	0.4	0.4
二甲基苯胺	0.2	0.2
辛酸钾 (15% 钾)	0.2	0.1
二甲基对甲苯胺	0.1	0.05
Lupersol DDM9	2.0	1.25
室温下杯凝胶体(cup gel)	340° F	382° F
的峰值温度	171°C	183°C
组分	(phr)	(phr)
性能:		
杯凝胶体	杯凝胶体树脂可见的收缩	杯凝胶体树脂的可见的膨胀好,
熟化	熟化差	硬熟化
部件表现	部件上有玻璃样痕迹	部件具有平滑、有光泽的表面

¹ 无定形不饱和聚酯树脂(丙二醇和马来酸), 酸值 28 至 32, 苯乙烯中 65%非挥发物, 从阿什兰化学公司购得。

² 72—75%非挥发物，酸值 18—35，粘度 10—12。

³ 不饱和聚酯碱性树脂，马来酸酐 / 异苯二甲酸 / 二甘醇 / 乙二醇的摩尔百分数为 58 / 42 / 80 / 20。

⁴ 不饱和聚酯 / 尿烷低粘度添加剂，苯乙烯中 50%非挥发物，购自阿什兰化学公司。

⁵ 饱和聚酯低粘度添加剂，50%非挥发物，阿什兰化学公司

文中 phr=每 100 份树脂中的份数，其中树脂通常包括不饱和的(反应性)树脂，饱和树脂，以及反应性单体。

实施例 13 的成型是在室温下一个未加热的模具中进行的，而实施例 1—5 的基于结晶树脂的体系是在 194°F (90°C)下成型的，实施例 6—9，11 和 12 的体系在 300°F (150°C)F 成型。

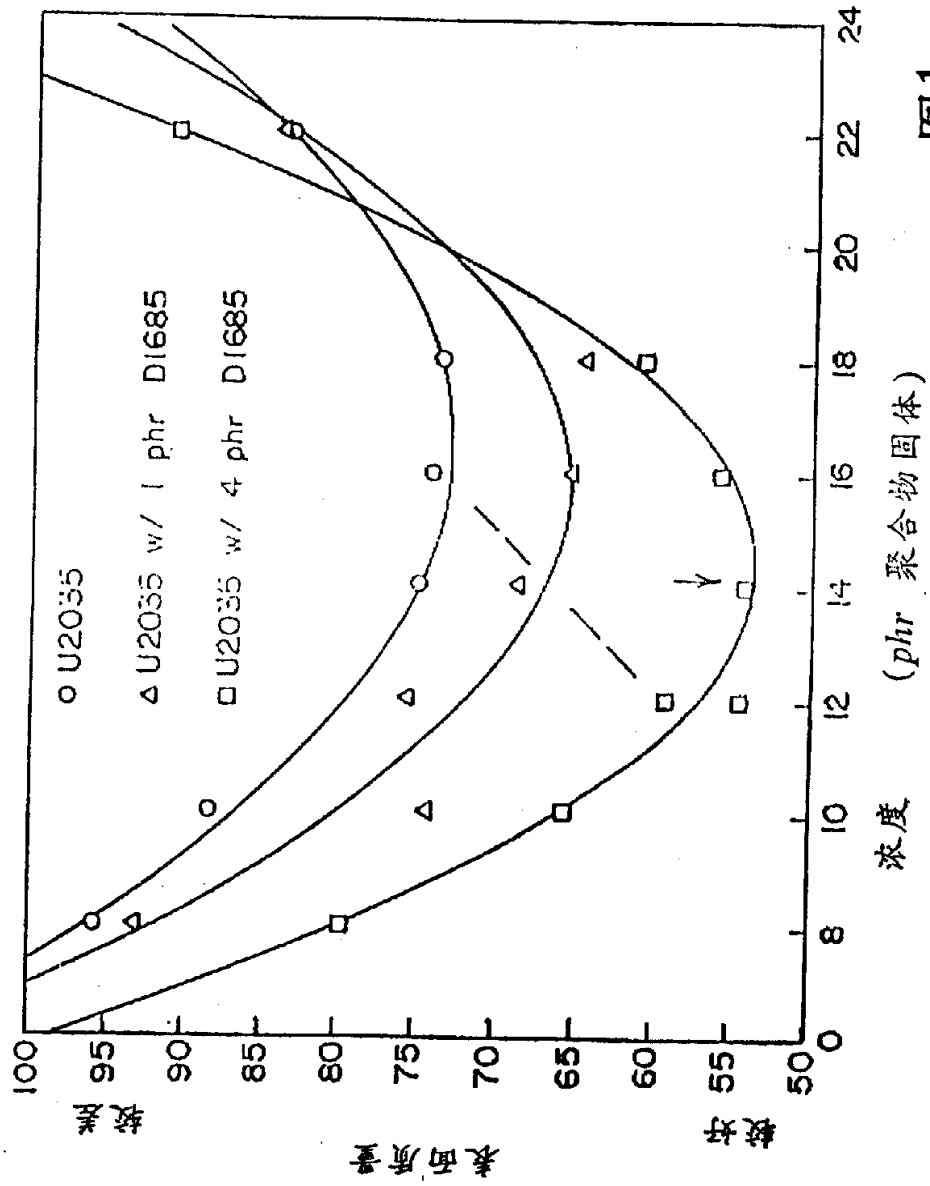


图1