



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107189053 A

(43)申请公布日 2017.09.22

(21)申请号 201710339537.4

(22)申请日 2017.05.15

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

申请人 嘉宝莉化工集团股份有限公司

(72)发明人 瞿金清 王彩 陈荣华

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 许菲菲

(51)Int.Cl.

C08G 64/32(2006.01)

C08G 64/06(2006.01)

C08G 71/04(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

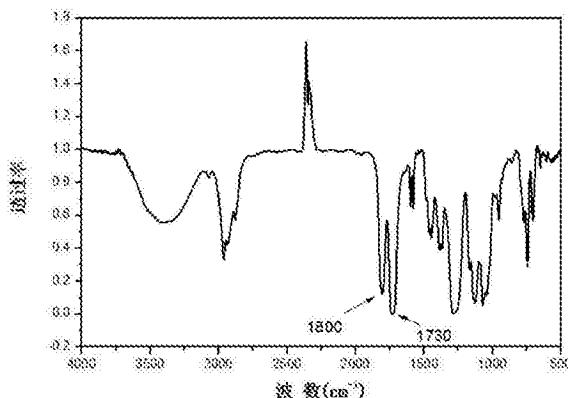
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种多元环碳酸酯树脂及其常压下制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种多元环碳酸酯树脂及其常压下制备方法与应用。该方法以酸酐、多元醇、环氧氯丙烷为原料合成氯醇树脂，进一步与碳酸氢盐在催化剂和CO₂气氛下合成多元环碳酸酯树脂。本发明中环碳酸酯树脂的制备无需在高温高压的条件下进行，常压下即可反应，工艺和设备简单，反应时间较短，原料易得。制备的环碳酸酯树脂挥发性低，基本无毒，并且具有很好的生物降解性。用其与多元胺合成的非异氰酸酯聚氨酯的力学性能和耐化学介质性得到了较大提高，耐介质渗透性也大大降低，且合成过程不受水分的影响，有望成为一种代替传统聚氨酯的性能良好的绿色环保材料。



1. 一种常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 氯醇树脂的制备:将酸酐、多元醇和第一溶剂混合,升温至90-120℃,保温3-5h,加入第一催化剂并滴加环氧氯丙烷,保温6-8h,待树脂的酸值小于15mgKOH/g后,降温出料;

所述的多元醇为2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇和双季戊四醇中的一种或两种以上混合物;

所述的酸酐为苯酐、偏苯三酸酐和均苯四甲酸酐中的一种或两种以上混合物;

所述的催化剂为四乙基溴化铵,四丁基溴化铵、三苯基膦、四甲基氯化铵和苄基三乙基氯化铵中的一种或两种以上混合物;

2) 多元环碳酸酯树脂的制备:将所述氯醇树脂、碳酸类盐和第二溶剂混合,加入第二催化剂,通入CO₂后升至80-110℃,恒温保温5-9h,得到淡黄色液体,降温过滤出料;

所述的碳酸类盐为碳酸盐和碳酸氢盐中的一种或两种以上混合物;

所述的第二催化剂为四丁基溴化铵、18-冠-6、LiBr、KI和十六烷基三甲基溴化铵中的一种或两种以上混合物。

2. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:以质量百分计,制备氯醇树脂的原料组成为:酸酐38-45%,环氧氯丙烷(ECH)24-31%,多元醇7-21%,第一催化剂0.1-0.5%;其余为溶剂。

3. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:以质量百分比计,制备多元环碳酸酯树脂中原料组成为:氯醇树脂40-55%、碳酸氢盐28-40%、第二催化剂0.5-1.5%;其余为第二溶剂。

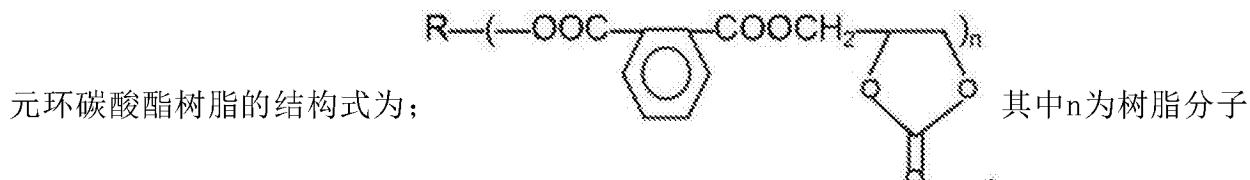
4. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:所述的第一溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)和甲基异丁基酮中的一种或两种以上混合物。

5. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:所述的第二溶剂为二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和乙腈中的一种或两种以上混合物。

6. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:所述碳酸氢盐包括NaHCO₃或KHCO₃;所述碳酸盐包括K₂CO₃或Na₂CO₃。

7. 根据权利要求所述的常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,其特征在于:所述氯醇树脂为透明黏稠液体,酸值小于15mgKOH/g;固体含量65-85%,黏度为600-8600mPa·s。

8. 一种多元环碳酸酯树脂,其特征在于:其由权利要求1-7任一项所述方法制得,该多



9. 权利要求8所述多元环碳酸酯树脂在金属保护涂料中的应用。

10. 根据权利要求9所述其特征在于:所述涂料含多元环碳酸酯树脂和多胺固化剂;所

述的多元环碳酸酯树脂与多元胺固化剂摩尔比环碳酸酯:NH₂=1:0.90-1.5;所述的多元胺固化剂为己二胺、异佛尔酮二胺、三乙烯四胺、聚醚胺、聚乙烯亚胺和四乙烯五胺中的一种或多种混合物。

一种多元环碳酸酯树脂及其常压下制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多元环碳酸酯树脂,特别是涉及一种多元环碳酸酯树脂及其常压下制备方法与应用。

背景技术

[0002] 聚氨酯是一类在塑料、橡胶、泡沫、纤维、涂料、胶黏剂及功能高分子等领域均有重大应用价值的合成高分子材料,已成为人类生活中不可或缺的化工材料。传统聚氨酯材料通常由多元醇和异氰酸酯聚合而成,而异氰酸酯是一种对人体危害很大的剧毒性物质,这不符合安全、环保的发展方向。而且异氰酸酯对环境中的湿气敏感,可与水反应生成二氧化碳,气泡停留在膜内或表面形成缺陷,导致涂层气泡和封闭性降低,影响材料的耐化学介质性和装饰性。另外,聚氨酯分子链中含有多个重复的“氨基甲酸酯”基团,不稳定的化学键使材料的耐水解性差、抗渗透性不足,影响了其在复合基质材料和重防腐材料方面的应用。近年来,随着环境问题的日益凸显及石油资源的日趋匮乏,绿色环保、低碳高效已成为聚氨酯行业主要发展方向。各种可再生型生物基聚氨酯、水性聚氨酯等不断涌现。但这些都没有解决剧毒性物质异氰酸酯的使用这一关键性问题。

[0003] 非异氰酸酯聚氨酯(简称NIPU)是由环碳酸酯寡聚体与伯胺寡聚体反应而成的新一代环保型聚氨酯,它不以异氰酸酯为原料,生产工艺和产品本身安全环保,可彻底改变聚氨酯行业高危、高毒、高污染的现状。与传统PU材料相比,NIPU氨基甲酸酯链段中 β 位碳原子上的羟基能与其羰基形成分子内氢键,具有较强的分子作用力,同时摒弃湿敏性原料异氰酸酯的使用,储存更为方便,材料的耐水解性、耐化学性及抗渗透性能更为优异。

[0004] 中国专利CN102731779A将环氧树脂与CO₂在一定温度与压力下反应一段时间生成端基含有环氧基的环碳酸酯。然后将这种化合物与伯胺混合,通过环氧基与氨基反应以及环碳酸酯基与氨基反应生成杂化非异氰酸酯聚氨酯。该合成方法环保、简单,合成产物同时具有环氧树脂和聚氨酯的优良性能,其粘结性、耐酸碱腐蚀性、耐溶剂性、机械强度等物理性能更加优异,但是,合成条件需要在高压下完成,对设备要求更高,反应过程安全性受到较大的影响。

[0005] 利用氯醇法合成环碳酸酯,则可以有效地克服CO₂插入环氧树脂这一方法所需的高压条件的缺点,反应体系只需要一定的CO₂气氛,而且工艺简单,一般的反应装置就可以达到要求,相应的反应时间也大大地缩短。同时,反应温度相对较低,进一步保障了反应的安全进行。合成的多元环碳酸酯树脂基本无毒,且生物降解性良好。

[0006] 论文“多元环碳酸酯树脂树脂的合成与表征,王芳等,粘结杂志,2008,29(1):6-9”公开了以环氧树脂E-44为原料,在高温、高压、催化剂存在下使环氧基转化为五元环碳酸酯基,并通过FT-IR、¹H NMR、元素分析、GPC等方法对环碳酸酯进行表征;详细讨论了催化剂的种类、反应温度、反应压力、反应时间等对环氧基转化率以及产物外观的影响;结果表明,当温度在100℃,二氧化碳压力在1.5MPa,以四丁基溴化铵和溴化钾为催化剂,反应5h,环氧基的转化率可达95%以上,而且产物外观较好。但是该现有技术需要在高温高压下反应,对设

备要求高,生产成本上升,操作的安全性更低,而且产物中仅链端有两个五元环碳酸酯基,由于仲胺与环碳酸酯基的反应活性远低于伯胺,与伯胺数小于3的多元胺固化往往得到的是线性高分子,较之交联结构的涂膜性能较差。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术存在的问题,提供了一种常压下合成多元环碳酸酯树脂合成的新工艺,避免了高温高压等苛刻的反应条件,缩短了反应时间,降低了设备要求,工艺简单,原料易得。

[0008] 本发明另一目的在于提供一种机械性能和耐化学品性能较之传统PU更佳的多元环碳酸酯树脂;

[0009] 本发明还有一目的在于提供所述多元环碳酸酯树脂在金属保护涂料中的应用,本发明合成的多元环碳酸酯树脂与多元胺固化得到的非异氰酸酯聚氨酯,其硬度、耐性、附着力、力学性能都比传统PU更好。

[0010] 本发明目的通过如下技术方案实现:

[0011] 一种常压下制备多元环碳酸酯树脂的方法,包括以下步骤:

[0012] 1) 氯醇树脂的制备:将酸酐、多元醇和第一溶剂混合,升温至90-120℃,保温3-5h,加入第一催化剂并滴加环氧氯丙烷,保温6-8h,待树脂的酸值小于15mgKOH/g后,降温出料;

[0013] 所述的多元醇为2,4-二乙基-1,5-戊二醇(PD-9)、1,4-丁二醇(BDO)、三羟甲基丙烷(TMP)、双三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇(PE)和双季戊四醇(PE)中的一种或两种以上混合物;

[0014] 所述的酸酐为苯酐、偏苯三酸酐和均苯四甲酸酐中的一种或两种以上混合物;

[0015] 所述的催化剂为四乙基溴化铵,四丁基溴化铵、三苯基膦、四甲基氯化铵和苯基三乙基氯化铵中的一种或两种以上混合物;

[0016] 2) 多元环碳酸酯树脂的制备:将所述氯醇树脂、碳酸类盐和第二溶剂混合,加入第二催化剂,通入CO₂后升至80-110℃,恒温保温5-9h,得到淡黄色液体,降温过滤出料;

[0017] 所述的碳酸类盐为碳酸盐和碳酸氢盐中的一种或两种以上混合物;

[0018] 所述的第二催化剂为四丁基溴化铵、18-冠-6、LiBr、KI和十六烷基三甲基溴化铵中的一种或两种以上混合物。

[0019] 为进一步实现本发明目的,优选地,以质量百分计,制备氯醇树脂的原料组成为:酸酐38-45%,环氧氯丙烷(ECH)24-31%,多元醇7-21%,第一催化剂0.1-0.5%;其余为溶剂。

[0020] 优选地,以质量百分比计,制备多元环碳酸酯树脂中原料组成为:氯醇树脂40-55%、碳酸氢盐28-40%、第二催化剂0.5-1.5%;其余为第二溶剂。

[0021] 优选地,所述的第一溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)和甲基异丁基酮中的一种或两种以上混合物。

[0022] 优选地,所述的第二溶剂为二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和乙腈中的一种或两种以上混合物。

[0023] 优选地,所述碳酸氢盐包括NaHCO₃或KHCO₃;所述碳酸盐包括K₂CO₃或Na₂CO₃。

[0024] 优选地,所述氯醇树脂为透明黏稠液体,酸值小于15mgKOH/g;固体含量65-85%,黏

度为600-8600mPa·s。

[0025] 一种多元环碳酸酯树脂,由上述方法制得,该多元环碳酸酯树脂的结构式为;



[0026] 所述多元环碳酸酯树脂在金属保护涂料中的应用。所述涂料含多元环碳酸酯树脂和多胺固化剂;所述的多元环碳酸酯树脂与多元胺固化剂摩尔比环碳酸酯:NH₂=1:0.90-1.5;所述的多元胺固化剂为己二胺、异佛尔酮二胺、三乙烯四胺、聚醚胺、聚乙烯亚胺和四乙烯五胺中的一种或多种混合物。

[0027] 本发明的基本原理:利用多元醇与酸酐发生半酯化反应得到带有多个羧基的小分子化合物,然后羧基和环氧氯丙烷在催化剂的作用下发生开环反应,生成多个端邻氯羟基官能团,一定温度下,再在季铵盐相转移催化剂的作用下与碳酸氢盐反应得到多元环碳酸酯树脂。生成的多元环碳酸酯树脂分子挥发性小,基本无毒,且生物降解性优良。此方法不需要在高温高压下反应,因此设备与工艺简单,且反应时间也不长。附图1中波数1800cm⁻¹处可以看出环碳酸酯基的生成。附图2中标注1处的波峰是环碳酸酯基上的次甲基上的氢的峰。用上述合成的环碳酸酯与多元胺作用合成的非异氰酸酯涂膜附着力极好,耐水性与耐化学品性等都较之传统聚氨酯好。

[0028] 本发明的多元环碳酸酯树脂的制备相比现有技术具有以下优点:

[0029] (1)本方法只需在常压下进行即可发生反应,避免了传统方法中的高温高压,对设备要求低,工艺简单,操作安全性得到提高,且反应时间更短,原料易得,降低了生成成本;

[0030] (2)合成环碳酸酯的过程在CO₂气氛下进行,消耗了温室气体,此路线绿色环保;

[0031] (3)本方法制备的多元环碳酸酯树脂用于合成非异氰酸酯聚氨酯可以避免多种有毒物质的参与,反应过程无需在无水条件下进行,且生成的涂膜耐水耐化学品性更加优良。

附图说明

[0032] 图1为实施例1得到的多元环碳酸酯树脂的红外光谱图。

[0033] 图2为实施例1得到的多元环碳酸酯树脂的¹H NMR图。

具体实施方式

[0034] 为更好地理解本发明,下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明,但本发明的实施方式不仅限于此。

[0035] 本发明制备的多元环碳酸酯树脂树脂及其合成的非异氰酸酯聚氨酯用如下方法进行表征:多元环碳酸酯树脂结构用Spectrum 2000傅立叶红外光谱仪;德国Bruker公司ADVANCE 400型Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer核磁共振光谱仪;CSPM-3000原子力显微镜(AFM)观察涂膜的表面形貌;根据GB/T6739-1996测试涂膜硬度。利用在索氏(soxhlet)抽提器中用四氢呋喃(THF)连续抽提24h后测得干燥涂膜质量的方法,计算得到

交联度；涂膜耐介质性能的测试是测定涂膜的吸水率和吸乙醇率以及其在水和乙醇中的失重率。粘度采用Brookfield公司LVT型旋转粘度计在25℃下测定；固含量按照国家标准GB/T1725-79测试。

[0036] 实施例1

[0037] (1) 制备氯醇树脂：

[0038] 配方：

[0039] 表1a

[0040]

序号	组成	重量分数
1	苯酐 (PA)	45
2	环氧氯丙烷 (ECH)	28
3	季戊四醇 (PE)	10
4	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.2
5	乙酸丁酯	16.8
6	共计	100

[0041] 制备方法：在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入计量的苯酐，多元醇季戊四醇和溶剂乙酸丁酯，升至110℃，保温4h，加催化剂四丁基溴化铵并开始滴加环氧氯丙烷，保温6h，待树脂的酸值小于15mgKOH/g后，除溶剂后降温出料。

[0042] 氯醇树脂性能：无色透明液体；酸值：10.78mgKOH/g；固体含量：85.77%，黏度：8600mPa·s。

[0043] (2) 制备多元环碳酸酯树脂树脂

[0044] 配方：

[0045] 表1b

[0046]

序号	组成	重量分数
1	氯醇树脂	45
2	NaHCO ₃	28
3	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.5
4	二甲基亚砜 (DMSO)	26.5
6	共计	100

[0047] 制备方法：在装有温度计和搅拌桨的四口烧瓶中加入计量的上述合成的氯醇树脂，碳酸氢盐NaHCO₃和溶剂二甲基亚砜，加催化剂四丁基溴化铵，通入CO₂后升至80℃，保温1h，再加热至85℃保温1h，再升至90℃保温3h，最后在100℃保温3h，得到淡黄色液体，降温过滤出料。

[0048] 合成的环碳酸酯树脂与多元胺固化后得到的NIPU与传统PU性能对照见表1c：

[0049] 表1c NIPU与PU涂膜综合性能

[0050]

名目	NIPU	PU
当量比	n(-CC)/n(-NH ₂)=1:1 ^a	n(-NCO)/n(-OH)=1:1.05
硬度	2H	HB
柔韧性 (mm)	1	1

[0051]

抗冲击性 (cm)	80	55
附着力	0 级	1~3 级
耐化学品性	很好	好

[0052] ^a-CC指的是环碳酸酯基

[0053] 图1是由季戊四醇经过两步合成的四官能度环碳酸酯树脂的红外光谱图,红外光谱图中1730cm⁻¹是酯羰基伸缩振动吸收峰,而1800cm⁻¹处则是环碳酸酯基的特征吸收峰,表明成功合成了环碳酸酯树脂;可以通过核磁得到环碳酸酯的转化率。图2是由季戊四醇经过两步合成的四官能度环碳酸酯树脂的¹H NMR图,其中标注1处是环碳酸酯基团中的次甲基上的氢的峰,标注2处是未反应完全的氯醇树脂上与氯相连的亚甲基上的氢的峰,积分后由S₁/ (S₁+S₂) 可计算得到环碳酸酯基团的转化率。

[0054] 本发明产物通过红外光谱图1可以很清楚地看到环碳酸酯基的生成,证明了成功地合成了目标产物,可见本发明在常压下合成多元环碳酸酯树脂树脂的可行性,而且较之高压下的CO₂插入法,反应时间由几十个小时缩短至8h,反应温度也更低,在100℃以内,安全性得到提高,生产成本下降。

[0055] 本实施例合成的环碳酸酯树脂性能:淡黄色液体;环碳酸酯基含量40%,固体含量:72.00%,黏度:600mPa · s;它进一步与聚乙烯亚胺发生反应得到非异氰酸酯聚氨酯的涂膜耐水耐醇性好,硬度达到2H,柔韧性可通过1mm厚夹板,光泽也得到改善;由表1c知,本发明合成的多元环碳酸酯树脂与多元胺固化得到的非异氰酸酯聚氨酯,其硬度、耐性、附着力、力学性能都比传统PU更好。这是由于五元环碳酸酯基与胺反应生成的氨基甲酸酯链段中的β位碳原子上的羟基与其羰基形成分子内氢键,使非异氰酸酯聚氨酯化学结构更加稳定,材料的机械性能和耐化学品性能较之传统PU更佳。

[0056] 特别是本实施例生成的涂膜耐水耐化学品性更加优良的前提下,制备方法路线绿色环保,不需使用光气等高毒性物质合成异氰酸酯,合成过程避免了光气等有毒化学品的使用,整个制备过程不再对水极度敏感,本实施例只需在常压下进行即可发生反应,避免了传统方法中的高温高压,对设备要求低,工艺更简单,操作安全性得到提高,与现有技术的合成方法相比,有明显的环保,安全,简便的优势;且反应时间更短,原料易得,降低了生成成本;本发明合成环碳酸酯树脂的过程在CO₂气氛下进行,消耗了温室气体,此路线绿色环保。

[0057] 实施例2

[0058] (1) 制备氯醇树脂:

[0059] 配方：

[0060] 表2a

[0061]

序号	组成	重量分数
1	均苯四甲酸酐	37
2	环氧氯丙烷 ECH	31
3	1, 4-丁二醇 (BDO)	15
4	四乙基溴化铵 (TEAB)	0.3
5	二甲基甲酰胺 (DMF)	16.7
6	共计	100

[0062] 制备方法：在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入计量的均苯四甲酸酐，二元醇1,4-丁二醇和溶剂二甲基甲酰胺，升至90℃，保温5h，加催化剂四乙基溴化铵并开始滴加环氧氯丙烷，保温7h，待树脂的酸值小于15mgKOH/g后，除溶剂后降温出料。

[0063] 氯醇树酯性能：橙黄色透明液体；酸值：13.08mgKOH/g；固体含量：76.88%，黏度：1596mPa · s；

[0064] (2) 制备多元环碳酸酯树酯树脂

[0065] 配方：

[0066] 表2b

[0067]

序号	组成	重量分数
1	氯醇树酯	50
2	NaHCO ₃	28
3	四丁基溴化铵 (TBAB)	1.0
	溴化锂 (LiBr)	0.5
4	二甲基甲酰胺 (DMF)	20.5
6	共计	100

[0068] 制备方法：在装有温度计和搅拌桨的四口烧瓶中加入计量的上述合成的氯醇树酯，碳酸氢盐NaHCO₃和溶剂二甲基甲酰胺，加催化剂溴化锂，通入CO₂后升至90℃，保温5h，再加热至100℃保温4h，得到淡黄色液体，降温过滤出料。

[0069] 环碳酸酯树酯性能：淡黄色液体；环碳酸酯基含量15%，固体含量：68.81%，黏度：551mPa · s；与乙二胺固化后涂膜耐水耐醇性好，硬度可达2H，稳定性、力学性能也较之传统PU更佳。

[0070] 实施例3

[0071] (1) 制备氯醇树酯：

[0072] 配方：

[0073] 表3a

[0074]

序号	组成	重量分数
1	偏苯三酸酐	39
2	环氧氯丙烷 (ECH)	37.5
3	季戊四醇 (PE)	7
4	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.4
5	二甲基甲酰胺 (DMF)	16.1
6	共计	100

[0075] 制备方法:在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入计量的偏苯三酸酐,多元醇季戊四醇和溶剂二甲基甲酰胺,升至100℃,保温5h,加催化剂四丁基溴化铵并开始滴加环氧氯丙烷,保温8h,待树脂的酸值小于15mgKOH/g后,除溶剂后降温出料。

[0076] 氯醇树酯性能:酒红色透明液体;酸值:11.58mgKOH/g;固体含量:60.80%,黏度:622mPa·s;

[0077] (2) 制备多元环碳酸酯树酯树脂

[0078] 配方:

[0079] 表3b

[0080]

序号	组成	重量分数
1	氯醇树酯	45.9
2	Na ₂ CO ₃	37.5
3	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.8
4	二甲基甲酰胺 (DMF)	15.8
6	共计	100

[0081] 制备方法:在装有温度计和搅拌桨的四口烧瓶中加入计量的上述合成的氯醇树酯,碳酸氢盐Na₂CO₃和溶剂二甲基甲酰胺,加催化剂四丁基溴化铵(TBAB),通入CO₂后升至80℃,保温5h,再加热至90℃保温3h,得到淡黄色液体,降温过滤出料。

[0082] 环碳酸酯树酯性能:淡黄色液体;环碳酸酯基含量25%,固体含量:69.02%,黏度:580mPa·s;与己二胺固化后涂膜耐水耐醇性好,硬度可达2H,稳定性、力学性能也较之传统PU更佳。

[0083] 实施例4

[0084] (1) 制备氯醇树酯:

[0085] 配方:

[0086] 表4a

[0087]

序号	组成	重量分数
1	苯酐 (PA)	43

[0088]

2	环氧氯丙烷 (ECH)	27
3	三羟甲基丙烷 (TMP)	13
4	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.5
5	乙酸乙酯	16.5
6	共计	100

[0089] 制备方法:在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入计量的苯酐,三元醇三羟甲基丙烷(TMP)和溶剂乙酸乙酯,升至100℃,保温3h,加催化剂四丁基溴化铵并开始滴加环氧氯丙烷,保温6h,待树脂的酸值小于15mgKOH/g后,除溶剂后降温出料。

[0090] 氯醇树酯性能:无色透明液体;酸值:9.67mgKOH/g;固体含量:64.26%,黏度:602mPa·s;

[0091] (2)制备多元环碳酸酯树酯树脂

[0092] 配方:

[0093] 表4b

[0094]

序号	组成	重量分数
1	氯醇树脂	52
2	K ₂ CO ₃	30.8
3	18-冠-6	0.80
	KI	0.20
4	乙腈	16.2
6	共计	100

[0095] 制备方法:在装有温度计和搅拌桨的四口烧瓶中加入计量的上述合成的氯醇树脂,碳酸氢盐K₂CO₃和溶剂乙腈,加催化剂KI和18-冠-6,通入CO₂后升至90℃,保温8h,得到淡黄色液体,降温过滤出料。

[0096] 环碳酸酯树酯性能:淡黄色液体;环碳酸酯基含量35%,固体含量:68.35%,黏度:156mPa·s;与聚醚二胺固化后涂膜耐水耐醇性好,硬度可达3H,稳定性、力学性能也较之传统PU更佳;

[0097] 实施例5

[0098] (1)制备氯醇树脂:

[0099] 配方:

[0100] 表5a

[0101]

序号	组成	重量分数
1	苯酐 (PA)	38.5
2	环氧氯丙烷 (ECH)	24
3	PD-9	20.8
4	四丁基溴化铵 (TBAB)	0.3

[0102]

5	甲苯	16.4
6	共计	100

[0103] 制备方法:在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压漏斗的四口烧瓶中加入计量的苯酐,二元醇PD-9和溶剂甲苯,升至110℃,保温3h,加催化剂四丁基溴化铵(TBAB)并开始滴加环氧氯丙烷,保温6h,待树脂的酸值小于15mgKOH/g后,除溶剂后降温出料。

[0104] 氯醇树酯性能:无色透明液体;酸值:8.99mgKOH/g;固体含量:80.68%,黏度:890mPa·s;

[0105] (2) 制备多元环碳酸酯树酯树脂

[0106] 配方:

[0107] 表5b

[0108]

序号	组成	重量分数
1	氯醇树酯	55
2	KHCO ₃	28
3	十六烷基溴化铵	1.5
4	1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)	15.5
6	共计	100

[0109] 制备方法:在装有温度计和搅拌桨的四口烧瓶中加入计量的上述合成的氯醇树酯,碳酸氢盐KHCO₃和溶剂1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),加催化剂十六烷基溴化铵,通入CO₂后升至100℃,保温9h,得到淡黄色液体,降温过滤出料。

[0110] 环碳酸酯树酯性能:淡黄色液体;环碳酸酯基含量24%,固体含量:41.60%,黏度:20mPa·s;

[0111] 与二乙烯三胺固化后涂膜耐水耐醇性好,硬度可达3H,稳定性、力学性能也较之传统PU更佳。

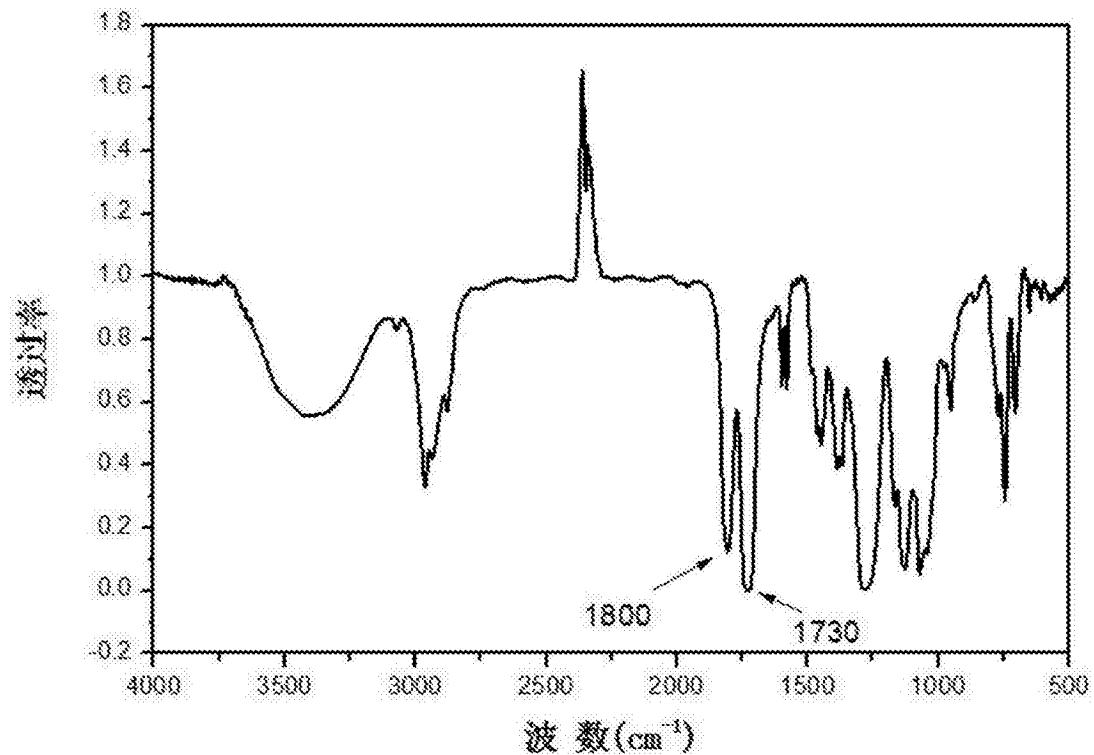


图1

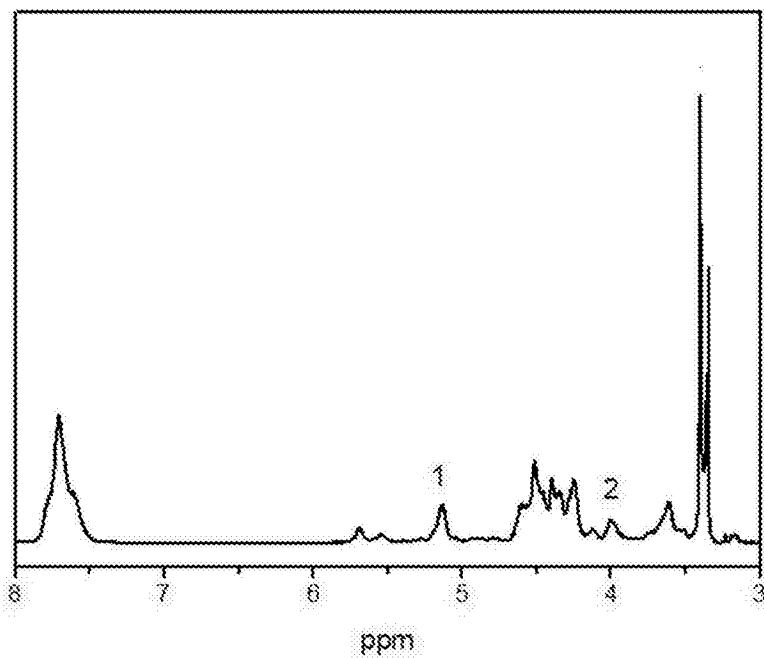


图2