[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 59/42
C08G 59/02 C08G 59/62
C09D163/00 C09D 5/03

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01811571.3

[43] 公开日 2003 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1437625A

[22] 申请日 2001.6.12 [21] 申请号 01811571.3
[30] 优先权
[32] 2000. 6.23 [33] US [31] 60/213,965
[86] 国际申请 PCT/US01/18906 2001.6.12
[87] 国际公布 WO02/00755 英 2002.1.3
[85] 进入国家阶段日期 2002.12.23
[71] 申请人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 S·M·霍伊尔斯
R·苏布拉马尼亚恩 M·弗兰卡

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟

权利要求书 4 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 环氧树脂及其制备方法

[57] 摘要

一种环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，官能度大于 2 和包括衍生自二环氧甘油醚或二环氧甘油酯、酸酐和二元酚的部分。 通过如下方式制备低聚物或聚合物：(1)在催化剂存在下，反应液体环氧树脂(LER)，与二元酚及环状酸酐，环状酸酐的采用量足以达到所需的官能度，但不足以在酸酐改性的环氧树脂中形成凝胶。

ISSN1008-4274

1.一种环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，环氧或酚官能度大于 2 和包括衍生自二环氧甘油醚或二环氧甘油酯、酸酐和二元酚的部分。

2.如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中二环氧甘油醚选自如下物质的：双酚 A 二环氧甘油醚、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4-氧二苯酚、4,4'-二羟基二苯酮、间苯二酚、对苯二酚、9,9'-双(4-羟苯基)芴、4,4'-二羟基联苯和 4,4'-二羟基-α-甲基芪。

3. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中二环氧甘油酯选自二羧酸的二环氧甘油酯。

4. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中酸酐选自二乙醇酸酐、二氯马来酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、1,8-萘二甲酸酐、1,2,4-苯三酸酐和 1,2,4,5-苯四羧酸酐。

5. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中酸酐选自邻苯二甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐和琥珀酸酐。

6. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中酸酐选自邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和琥珀酸酐。

7. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中二元酚选自 4,4'-亚异丙基双酚(双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基乙基甲烷、3,3'-二羟基二苯基二乙基甲烷、3,4'-二羟基二苯基甲基丙基甲烷、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯基氰基甲烷、4,4'-二羟基联苯、4,4'-

二羟基二苯酮、4,4'-二羟基苯硫醚、4,4'-二羟基二苯砜、2,6-二羟基萘、1,4'-二羟基萘、儿茶酚、间苯二酚和对苯二酚。

8. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中二元酚选自双酚 A、对苯二酚及其混合物。

9. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中催化剂选自胺、膦、季铵盐和磷鎓盐。

10. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中催化剂选自四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、四乙基氢氧化铵、四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵、四正丁基碘化铵、四正丁基氢氧化铵、四正辛基氯化铵、四正辛基溴化铵、四正辛基碘化铵、四正辛基氢氧化铵、甲基三正辛基氯化铵、乙基三苯基乙酸磷鎓、乙基三甲苯基乙酸磷鎓、四苯基溴化磷鎓、四苯基氯化磷鎓、和四苯基碘化磷鎓。

11. 如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，其中催化剂是乙基三对甲苯基乙酸磷鎓。

12. 一种制备如权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物的方法，该方法包括在催化剂存在下，通过(1)反应液体环氧树脂(LER)，与二元酚及环状酸酐而支化环氧树脂，环状酸酐的采用量足以达到所需的环氧或酚官能度，但不足以在酸酐改性的树脂中形成凝胶。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中环氧树脂的使用量为 10wt%-80wt%，基于反应物的重量。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中环氧树脂的使用量为 30wt%-75wt%，基于反应物的重量。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中环氧树脂的使用量为 35wt%-70wt%，基于反应物的重量。

16. 如权利要求 12 所述的方法，其中酸酐的使用量为 0.1wt%-20wt%，基于反应物的重量。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中酸酐的使用量为 1wt%-15wt%。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中酸酐的使用量为 1wt%-10wt%，基于反应物的重量。

19. 如权利要求 12 所述的方法，其中二元酚的使用量为 1wt%-90wt%，基于反应物的重量。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中二元酚的使用量为 20wt%-55wt%，基于反应物的重量。

21. 如权利要求 12 所述的方法，其中将液体环氧树脂和二元酚首先反应和然后将环状酸酐加入到反应混合物中。

22. 如权利要求 12 所述的方法，其中将液体环氧树脂和环状酸酐首先反应和然后将二元酚加入到反应混合物中。

23. 如权利要求 12 所述的方法，其中将二元酚，环状酸酐和液体环氧树脂在反应性挤出机中反应。

24. 如权利要求 12 所述的方法，其中反应在 50℃-300℃的温度下进行。

25. 如权利要求 12 所述的方法，其中环氧树脂是双酚 A 二环氧甘油醚，二元酚是双酚 A，环状酸酐是邻苯二甲酸酐或马来酸酐，和催化剂是乙基三甲苯基乙酸磷鎓。

26.一种粘合剂组合物，包括权利要求 1 所述的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物。

27.如权利要求 26 所述的粘合剂组合物，其中将环氧官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物与硬化剂反应。

28. 如权利要求 26 所述的粘合剂组合物，其中将酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物与环氧官能树脂反应。

29. 如权利要求 27 所述的粘合剂组合物，其中硬化剂是胺封端聚合物、羧基封端聚合物、酚封端聚合物、多官能胺、羧酸或酚。

30. 如权利要求 26 所述的粘合剂组合物，包含颜料，填料或流动改进剂。

31.粉末涂料，包括权利要求 26 所述的粘合剂组合物。

环氧树脂及其制备方法

本发明涉及具有增加官能度的环氧树脂和酚固化剂及基制备方法。

目前用于粉末涂料的市售固体环氧树脂(SER)和酚固化剂(PCA)的平均官能度为 2 或略小于 2。

在此使用的术语 SER 或固体环氧树脂表示环氧官能度典型地为 2 或小于 2 的更高分子量聚合物。术语 PCA 或酚固化剂表示酚官能度典型地为 2 或小于 2 的聚合物。

在此使用的术语“官能度”对于 SER 表示每个树脂分子的环氧基团平均数目，及对于 PCA 表示每个树脂分子的酚基团平均数目。

酚固化剂和固体环氧树脂具有相似的结构和从相同的单元制备。如果单体加料中的环氧基团数目大于酚基团的数目，则导致 SER，如果酚基团的数目大于环氧基团的数目，则导致 PCA。

在许多应用中，特别是其中需要更好高温性能的那些应用，通常需要采用平均官能度大于 2 的环氧树脂或固化剂。

增加环氧树脂环氧官能度的方法是已知的。一种方法包括将环氧酚醛清漆加入到 SER 中以增加它的官能度。此方案在大多数应用中运行良好，然而，酚醛清漆增加成本和产生具有不希望的颜色稳定性的树脂。酚醛清漆的使用也产生可使树脂易于烧结的低分子量级分。在已知为“体化”的另一种方法中，在催化剂不存在下将液体环氧树脂(LER)与双酚一起加热，和这样通过环氧-环氧反应而导致一些支化。然后将催化剂加入到反应混合物中以形成更高分子量的聚合物(SER)。在此方法中，难以控制反应的程度。

酸酐通常用作环氧树脂的固化剂。一般认为通过与环氧聚合物主链上的仲羟基反应而产生支链。因此，已经进行尝试以使用酸酐支化环氧树脂。然而，这些尝试总是产生为完全交联环氧树脂的凝胶化产物。在此使用的术语“支链”或“支化”表示通过不同环氧树脂分子的环氧-环氧和/或环氧-羟基反应而增加环氧树脂的环氧官能度。

增加环氧树脂官能度的另一种方法是在 Li 或 Cs 催化剂存在下支

化树脂，如在 U.S.专利 4,722,990 中描述的那样。在此例子中，必须通过冷却反应混合物或通过加入失活剂而终止支化。重要的是终止会导致的支化或凝胶化。

需要提供制备平均官能度大于 2 的环氧树脂而没有现有技术缺点的方法。重要的是这样形成的环氧树脂不是交联的体系(凝胶)和它们可以与固化剂一起使用以形成用于涂料应用的热固性组合物。

在一个方面，本发明是一种环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物，环氧或酚官能度大于 2 和包括衍生自二环氧甘油醚或二环氧甘油酯、酸酐和二元酚的部分。

在第二方面，本发明是第一方面的环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物的制备方法，该方法包括在催化剂存在下，通过(1)反应液体环氧树脂(LER)，与二元酚及环状酸酐而支化环氧树脂或酚固化剂，环状酸酐的采用量足以增加环氧官能度。此有效量足以达到所需的环氧或酚官能度，但不足以在酸酐改性的树脂中形成凝胶。在此使用的术语“LER”表示液体二环氧甘油醚或酯。

酸酐对环氧或酚聚合物主链上的引入导致支化，可以由加入到反应混合物中的酸酐数量控制引入的程度。使用本发明方法，可以制备各种当量和各种支化水平的环氧或酚树脂。

已经发现可以通过本发明的方法避免凝胶在酸酐改性的环氧树脂中的形成，该方法包括向环氧或酚树脂中加入有效量的酸酐以增加它的官能度。此有效量足以达到所需的官能度，但不足以在酸酐改性的树脂中形成凝胶。

本发明可以在一个步骤中进行，其中将液体环氧树脂，酸酐，二元酚和催化剂的混合物搅拌和加热以得到最终产物。

或者，将液体环氧树脂和二元酚首先反应和然后加入酸酐或，将 LER 和酸酐首先反应，和然后将二元酚加入到反应中。反应可以使用间歇工艺或在反应性挤出机中进行的连续工艺进行，如在欧洲专利 No.EP 0193809 中描述的那样。

可用于本发明的实施以制备酸酐改性的树脂(环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物)的环氧树脂包括二元酚的二环氧甘油醚，如在 U.S.专利 5.246.751、5.115.075、5.089.588、4.480.082 和 4.438.254 中描

述的那些，或二羧酸的二环氧甘油酯，如在 U.S.专利 5,171,820 中描述的那些。其它合适的双环氧化合物包括α,ω-二环氧甘油氧基亚异丙基双酚基环氧树脂(商业已知为 D.E.R.™300 和 600 系列环氧树脂)，α,ω-二环氧甘油氧基四溴亚异丙基双酚基环氧树脂，如 Quatrex™6410，两者都是 Dow Chemical Company 的产品。优选的环氧树脂是环氧当量为 100-4000 的环氧树脂。最优选的环氧树脂是如下物质：双酚 A 二环氧甘油醚、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4-氧二苯酚、4,4'-二羟基二苯酮、间苯二酚、对苯二酚、9,9'-双(4-羟苯基)芴、4,4'-二羟基联苯和 4,4'-二羟基-α-甲基芪和先前所述二羧酸的二环氧甘油酯。

环氧树脂的使用量依赖于需要酚官能或环氧官能聚合物。它也依赖于目标分子量和官能度。一般情况下，环氧树脂的使用量为 10wt%-80wt%，更优选 30wt%-75wt%，和最优选 35wt%-70wt%，基于反应物的重量。

可用于本发明的实施以制备酸酐改性的树脂(环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物)的酸酐包括二乙醇酸酐、二氯马来酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、1,8-萘二甲酸酐、1,2,4-苯三酸酐和 1,2,4,5-苯四羧酸酐。

优选的酸酐是邻苯二甲酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐和琥珀酸酐。

酸酐的使用量依赖于酸酐的分子量，在 SER 和 PCA 中需要的支化量和 SER 或 PCA 的目标当量。一般情况下，酸酐使用量为 0.1wt%-20wt%，更优选 1wt%-15wt%，和最优选 1wt%-10wt%，基于反应物的重量。

可用于本发明的实施以制备酸酐改性的树脂(环氧或酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物)的二元酚包括 4,4'-亚异丙基双酚(双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基乙基甲烷、3,3'-二羟基二苯基二乙基甲烷、3,4'-二羟基二苯基甲基丙基甲烷、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯基氰基甲烷、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯酮、4,4'-二羟基苯硫醚、4,4'-二羟基

二苯砜、2,6-二羟基萘、1,4'-二羟基萘、儿茶酚、间苯二酚和对苯二酚和在 U.S.专利 3,395,118，4,438,254 和 4,480,082 中所列的其它二元酚。此外，可以采用不同二元酚的混合物。在这些其它二元酚中，最优选是双酚 A、对苯二酚及其混合物。

二元酚的使用量依赖于需要酚官能或环氧官能聚合物。它也依赖于酚的分子量，环氧的分子量，酸酐的分子量，以及目标当量和支化水平。一般情况下，二元酚的使用量为 1wt%-90wt%，更优选 5wt%-75wt%，和最优选 20wt%-55wt%，基于反应物的重量。

优选的催化剂是，但不限于，膦、胺、季铵盐和磷鎓盐，如四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、四乙基氢氧化铵、四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵、四正丁基碘化铵、四正丁基氢氧化铵、四正辛基氯化铵、四正辛基溴化铵、四正辛基碘化铵、四正辛基氢氧化铵、甲基三正辛基氯化铵、双(四苯基亚正膦基)氯化铵、乙基三对甲苯基乙酸磷鎓·乙酸配合物、乙基三苯基乙酸磷鎓·乙酸配合物或其结合物，如在 U.S.专利 5,208,317、5,109,099 和 4,981,926 中描述的那样。最优选的催化剂包括四乙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、乙基三甲苯基乙酸磷鎓和乙基三苯基乙酸磷鎓。

催化剂的使用量依赖于催化剂的分子量，催化剂的活性和希望聚合进行的速度。一般情况下，催化剂的使用量为 0wt%-1wt%，更优选 0.01wt%-0.5wt%，和最优选 0.1wt%-0.2wt%，基于反应物的重量。

反应最有利地进行的温度依赖于采用的具体化合物和催化剂。一般情况下，此温度为 50℃-300℃，更优选 90℃-280℃，和最优选 140℃-250℃。

本发明的环氧树脂(环氧官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物)可以采用各种环氧固化剂如酚、胺、羧酸、酚醛树脂、和酸酐，以及通过羟基或环氧基团固化。本发明的环氧树脂可以与硬化剂，例如胺封端聚合物、羧基封端聚合物、酚封端聚合物、多官能胺、羧酸或酚反应。

本发明的酚固化剂(酚官能聚酯/聚醚低聚物或聚合物)可以采用各种环氧官能树脂固化。这些树脂可包括但不限于如下任何物质：在此专利中先前提及的环氧官能单体、低聚物或聚合物。

本发明的环氧树脂和酚官能固化剂可用于各种工业应用或其它环

氧应用如涂料、层压材料和复合材料。工业涂料是被涂敷到基材上和典型地固化或交联以形成装饰目的的连续膜以及保护基材的表面保护涂料(油漆涂料)。保护涂料通常包括有机聚合物粘合剂，颜料，和各种油漆添加剂，其中聚合物粘合剂用作颜料的流体载体和向流体油漆涂料赋予流变性能。当固化或交联时，聚合物粘合剂硬化和用作颜料的粘合剂和提供干燥油漆膜对基材的粘合。颜料可以是有机或无机的和除耐用性和硬度以外，功能有益于不透明性和颜色。保护涂料的制造包括聚合物粘合剂的制备，组分材料的混合，颜料在聚合物粘合剂中的研磨，和到商业标准的稀化。

聚合物粘合剂可包括很多种其它添加剂，例如，硬化剂，染料，颜料和流动改进剂，阻燃剂，自熄剂，干燥剂和在此用于它们已知目的的所有方式的添加剂。阻燃剂的例子包括：硼酸、磷酸单铵、磷酸二铵和三水合铝。这些添加剂可以为液体或粒子的形式，只要当固化时粘合剂保持为固体，具有所需的粒度或粘度和不对粘合剂赋予不利的效果。

可以获得粉末油漆，它包括本发明的环氧树脂，和合适的颜料，催化剂和添加剂。这些粉末油漆和从其得到的涂料令人惊奇地具有高度珍视性能的良好结合。依赖于聚合物，交联剂，催化剂和其它组分的选择和数量，人们可以获得，例如，良好的流动，良好的耐化学品性，高光泽，高耐擦划性，良好的机械性能，良好的室外耐用性和良好的颜色稳定性。

包含本发明环氧树脂的水分散涂料组合物对于罐和线圈涂料组合物是非常需要的。

如下实施例仅用于说明的目的和不用于限制本发明的范围。除非另外说明，所有的份数和百分比按重量计。

实施例

如下材料用于实施例。

D.E.R.™383	环氧当量(EEW)为 180 的双酚 A 二环氧甘油醚，The Dow Chemical Company 的产品
D.E.R.™332	EEW=172-176 的双酚 A 二环氧甘油醚，The Dow

	Chemical Company 的产品
D.E.R.™664U	固体环氧树脂(SER)，EEW=875-955
D.E.R.™665U	固体环氧树脂(SER)，EEW=955-1400
D.E.R.™672U	酚醛清漆改性的 SER
D.E.H.™84	酚固化剂
D.E.H.™85	酚固化剂
TIPURE™ R706	TiO_2，DuPont 的产品
RESIFLOW™P-67	流动改进剂，Estron Chemicals 的产品
BENZOIN	由 Aldrich Chemicals 销售的空气释放剂

实施例 1

将液体环氧树脂，双酚 A 和邻苯二甲酸酐的淤浆(基于目标当量和酸酐加载的进料)加入到树脂釜中。将混合物搅拌和加热(180℃的套设定点)。在双酚 A 和邻苯二甲酸酐溶于 LER 之后，将 1500ppm 的催化剂(乙基三对苯基乙酸磷鎓)加入到混合物中。在所有这些反应中观察到放热和一旦达到峰值温度，将产物倾倒在铝箔上。

实施例 2

向一升树脂釜中加入 300.0g 的 D.E.R.™332，双酚 A 二环氧甘油醚，136.3g 双酚 A（Bis-A），15.1g 邻苯二甲酸酐和 0.214g 的催化剂(乙基三对苯基乙酸磷鎓)在甲醇中的 70%溶液。将混合物搅拌及将釜由氮气填充和使用电加热套加热直到反应放热完全。典型地，将反应产物倾倒到铝箔上以冷却。获得聚合物的 Tg 是 74.4℃，环氧当量(EEW)是 1150 和在 150℃下的粘度是 119Pa·s。

可以改变反应物的比例以达到支化和环氧当量的所需水平。

实施例 3

采用各种液体环氧树脂(LER)作为开始材料制备几种不同的环氧聚合物。这些新树脂具有不同数量的邻苯二甲酸酐(PA)改性和不同的目标环氧化物当量(EEW)。以下显示环氧反应器加料数据和如下显示获得树脂的物理性能。

表 I

环氧树脂反应器加料数据

树脂#	LER 类型	Wt%原材料			
		LER	Bis-A	PA	催化剂[a]
1	D.E.R.™ 332	69.07	26.11	4.61	0.214
2	D.E.R.™ 332	70.53	23.41	5.85	0.214
3	D.E.R.™ 332	66.31	30.13	5.05	0.214
4	D.E.R.™ 383	68.19	31.60	0.00	0.214
5	D.E.R.™ 383	67.97	30.23	1.59	0.214
6	D.E.R.™ 383	67.74	28.84	3.20	0.214
7	D.E.R.™ 383	69.51	27.25	3.03	0.214

[a]在甲醇中 70%的乙基三对苯基乙酸磷鎓催化剂

表 II

环氧树脂物理性能

树脂#	EEW	粘度(Pa·s)[a]	Tg(C)[b]
1	772	18.3 Pa·s	60.8 ℃
2	667	9.7 Pa·s	57.9 ℃
3	1150	119.5 Pa·s	74.4 ℃
4	1131	21.3 Pa·s	68.3 ℃
5	1075	36.7 Pa·s	68.6 ℃
6	1120	100.0 Pa·s	71.6 ℃
7	848	21.9 Pa·s	64.4 ℃

[a]采用 Paar Physica 圆锥体和板粘度计在 150℃下测量

[b]由 DSC 采用 20℃/分钟扫描速率测量

实施例 4

然后采用树脂 2，3 和 7 配制粉末涂料。涂料配制剂见表 III 和这些体系的性能数据见表 IV。

表 III

涂料配制剂

原材料	配制剂中的重量百分比					
	1	2	3	4	5	6
树脂 2	48.0					
树脂 3		54.1				

树脂 7				51.0		
D.E.R.™ 665U[1]			55.1			
D.E.R.™ 664U[1]					51.7	
D.E.R.™ 672U[1]						50.6
D.E.H.™ 84[1]	18.0	11.9	10.9	7.5	7.1	7.7
D.E.H.™ 85[2]				7.5	7.1	7.7
TiPure™[3] R706	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
Resiflow™[5] P-67	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
BENZOIN[6]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 1

涂料性能

配制剂#	凝胶时间(s)	Tg(℃)	峰值放热	正向冲击	反向冲击	170 ℃ E' ($\times 10^6$dyn/cm^2)
1	33.8	102.3℃	152.5℃	160 in·lb	160 in·lb	62.9
2	59.7	100.7℃	163.7℃	160 in·lb	160 in·lb	40.8
3	159.1	98.8℃	168.5℃	140 in·lb	140 in·lb	6.7
4	130	102.9℃	184.6℃	160 in·lb	160 in·lb	30.0
5	294	101.2℃	188.8℃	160 in·lb	160 in·lb	8.5
6	130	101.7℃	188.6℃	160 in·lb	160 in·lb	43.5

采用邻苯二甲酸酐改性的树脂制备配制剂 1，2 和 4，而采用标准环氧树脂制备配制剂 3，5 和 6。所有体系操作良好但邻苯二甲酸酐改性的体系比标准物更为柔软，具有更高的反应性，更高的橡胶平台模量和具有更高的 Tg。

以上结果指示酸酐可成功地用于支化固体环氧树脂。当与采用标准 SER 制备的那些相比，从这些聚合物制备的涂料显示优异的物理性能。