

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 63/00

C08G 59/18 C09D163/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807958.5

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100827C

[22] 申请日 1998.8.13 [21] 申请号 98807958.5

[30] 优先权

[32] 1997. 8. 14 [33] US [31] 08/911,480

[32] 1998. 7. 17 [33] US [31] 09/116,923

[86] 国际申请 PCT/EP98/05281 1998. 8. 13

[87] 国际公布 WO99/09089 英 1999.2.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.3

[71] 专利权人 荷兰解决方案研究有限公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

[72] 发明人 G·E·柏克 J·D·艾尔莫

C·J·斯塔克 王本忠

E·C·小高古希

[56] 参考文献

US5017675A 1991.05.21 C08G59/54

US5319004A 1994.06.07 C08G59/18

审查员 刘 亚

[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

代理人 陈季壮

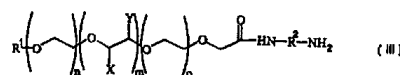
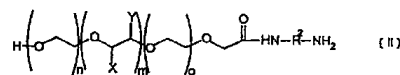
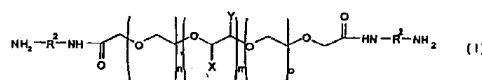
权利要求书 4 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 环氧树脂的水分散体

[57] 摘要

本发明通过使用环氧官能表面活性剂, 提供了稳定的环氧树脂水分散体, 所述表面活性剂通过将具有结构式(I)、(II)和(III)的酰氨基胺, 其中 R¹ 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基或其混合物, R² 为在主链中可选包含非活性氧原子或最多每个分子平均 4 个仲和/或叔氮原子的具有 2-18 个碳原子的脂族、环脂族、或芳族基团, X 和 Y 独立地为氢原子、甲基或乙基, 前提是, 如果 X 为甲基或乙基, Y 为氢原子, 或如果 Y 为甲基或乙基, X 为氢原子, 且 n+m+o 为 40-400 的实数, 且 n+o 为能够有效产生树脂乳化作用的实数, 且 (I) 与 (II) 的重量比为 100:0-0:100, (I) 与 (III) 的重量比为 100:0-0:100, 且 (II) 与 (III) 的重量比为 100:0-0:100, 与官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中胺与环氧的当量比率至少为 1:2; 一种用于制备所述

水分散体的方法、以及一种通过前述酰氨基胺与环氧树脂的反应而制成的环氧官能组合物。

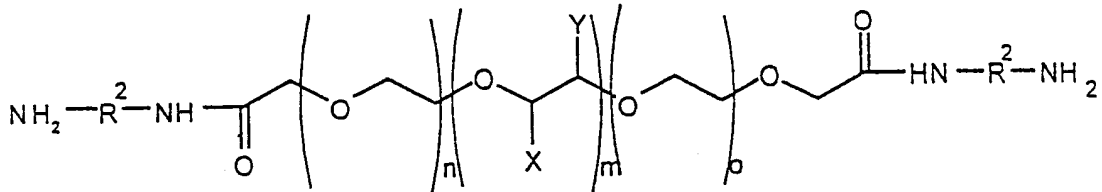


1. 一种水分散体，包含：

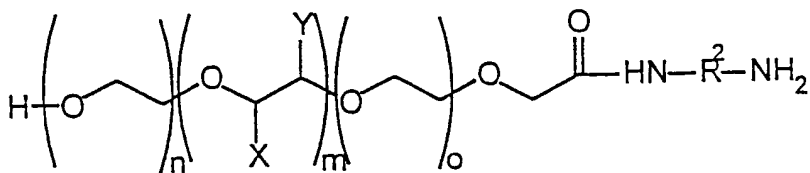
a) 水；

b) 官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂；

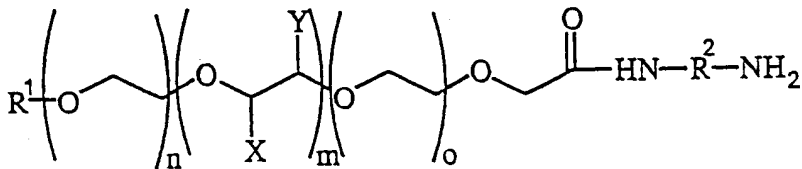
c) 基于所述环氧树脂的 0.1-20% 重量的至少一种环氧官能表面活性剂，它通过将具有以下结构的酰氨基胺：



(I)



(II)



(III)

其中 R^1 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基或其混合形式， R^2 为在主链中可选包含非活性氧原子或最多每个分子平均 4 个仲和/或叔氮原子的具有 2-18 个碳原子的脂族、环脂族、或芳族基团，X 和 Y 独立地为氢原子、甲基或乙基，前提是，如果 X 为甲基或乙基，Y 为氢原子，或如果 Y 为甲基或乙基，X 为氢原子，且 $n+m+o$ 为 40-400 的实数，且 $n+o$ 至少 15 的实数，且其中 (I) 与 (II) 的重量比为

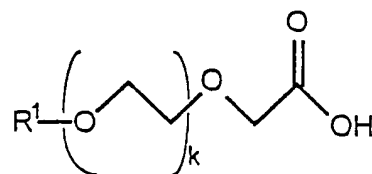
100:0-0:100, (I)与(III)的重量比为 100:0-0:100, 且(II)与(III)的重量比为 100:0-0:100, 与官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中胺与环氧的当量比率至少为 1:2。

2. 根据权利要求 1 的水分散体, 其中在结构式(I)中, m 为 0-70 的实数, 且 n 和 o 独立地为 5-395 的实数; 在结构式(II)中, m 为 0-70 的实数, n 为 0-395 的实数, 且 o 为 0-400 的实数; 或在结构式(III)中, m 为 0-70 的实数, n 为 0-395 的实数, 且 o 为 0-400 的实数, 且 $n+o$ 的值至少为 35。

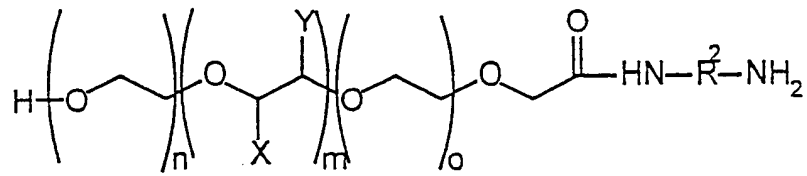
3. 根据权利要求 1 的水分散体, 其中至少一种环氧官能表面活性剂通过具有结构(I)和(II)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(I)与(II)的重量比为 20:80-80:20; 或其中至少一种环氧官能表面活性剂通过具有结构(II)和(III)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(I)与(III)的重量比为 20:80-80:20; 或其中至少一种环氧官能表面活性剂通过具有结构(II)和(III)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(II)与(III)的重量比为 20:80-80:20。

4. 根据权利要求 1-3 的水分散体, 其中至少一种环氧官能表面活性剂通过具有结构(I)的酰氨基胺、或具有结构(II)的酰氨基胺或具有结构(III)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 且在每种情况下, $m=0$ 。

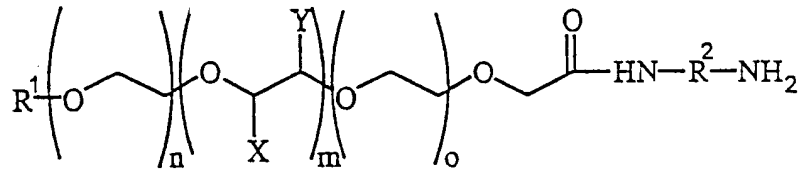
5. 根据权利要求 1-4 的水分散体, 其中具有结构(III)的酰氨基胺通过将具有以下结构式的含酸封端聚亚烷基二醇的化合物:



其中 R^1 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基, k 为 40-400



(II)



(III)

其中 R^1 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基或其混合形式， R^2 为在主链中可选包含非活性氧原子或最多每个分子平均 4 个仲和/或叔氮原子的具有 2-18 个碳原子的脂族、环脂族、或芳族基团，X 和 Y 独立地为氢原子、甲基或乙基，前提是，如果 X 为甲基或乙基，Y 为氢原子，或如果 Y 为甲基或乙基，X 为氢原子，且 $n+m+o$ 为 40-400 的实数，且 $n+o$ 为至少 15 的实数，且 (I) 与 (II) 的重量比为 100:0-0:100，(I) 与 (III) 的重量比为 100:0-0:100，(II) 与 (III) 的重量比为 100:0-0:100，与官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂进行反应而制成，其中胺与环氧的当量比率至少为 1:2。

环氧树脂的水分散体

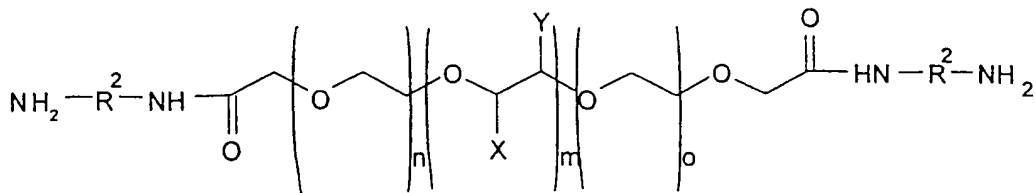
本发明涉及环氧树脂的水分散体。一方面，本发明涉及具有改进涂布性能的改进的环氧树脂水分散体、以及一种制备这种分散体的方法。

许多年来就已知环氧树脂的水分散体。但这些分散体作为涂料成分的性能被认为劣于其溶剂成相应物。用于使环氧组分可乳化的表面活性剂，如壬基酚乙氧基化物、烷基酚引发的聚(氧化乙烯)乙醇、烷基酚引发的聚(氧化丙烯)聚(氧化乙烯)乙醇、和包含一个内聚(氧化丙烯)嵌段和两个外聚(氧化乙烯)乙醇嵌段的嵌段共聚物已知容易迁移到表面界面上，在此它们估计会有害地影响膜性能。

此外，由于环氧树脂的水分散体已越来越广泛地用于工业，因此更加需要改进其各种处理性能，如储存稳定性、均匀性、小粒径、较高的转化温度、粘度再现性、和分散体的易转移性。因此，更加要求环氧树脂的水分散体具有改进的、对用户友善的处理性能。

按照本发明，提供了一种环氧树脂水分散体，包含：

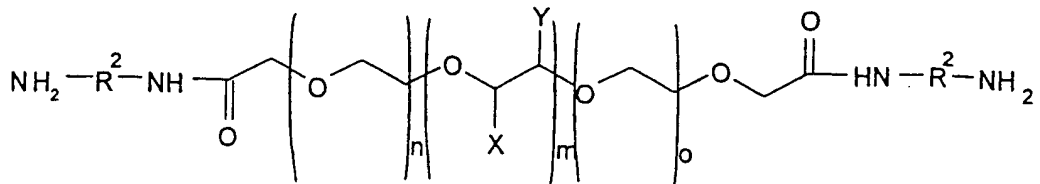
- a) 水；
- b) 官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂；和
- c) 基于环氧树脂的 0.1-20% 重量的至少一种环氧官能表面活性剂，它通过将具有以下结构的酰氨基胺：



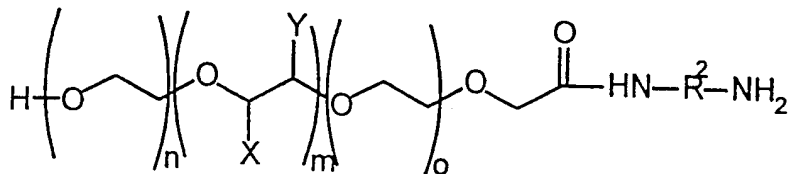
(I)

处理和高温储存稳定。

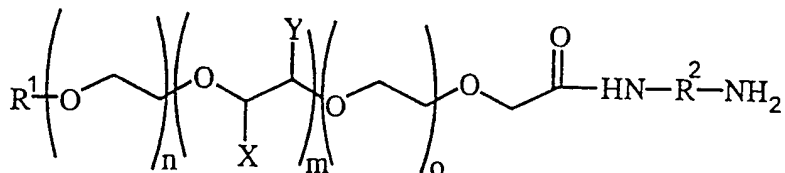
可用于本发明的环氧官能表面活性剂可通过将(i)具有以下结构的至少一种酰氨基胺:



(I)



(II)



(III)

其中 R^1 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基，优选 C_1-C_4 烷基或壬基苯基，最优选甲基， R^2 为在主链中可选包含非活性氧原子或氮原子的具有 2-18 个碳原子的脂族、环脂族、或芳族基团，X 和 Y 独立地为氢原子、甲基或乙基，前提是，如果 X 为甲基或乙基，Y 为氢原子，或如果 Y 为甲基或乙基，X 为氢原子，且 $n+m+o$ 为 40-400 的实数， m 为 0-70，优选 0-50，最优选 0 的实数，且 $n+o$ 为能够有效产生树脂乳化作用的至少为 15 的实数，且 (I) 与 (II) 的重量比为 100:0-

0:100, (I)与(III)的重量比为 100:0-0:100, 且(II)与(III)的重量比为 100:0-0:100, 与(ii)官能度大于 0.8 个环氧基/分子的至少一种环氧树脂进行反应而制成。该环氧官能酰氨基胺表面活性剂的分子量优选 1700-40000(优选至 20000)。在一个优选实施方案中, $n+o$ 与 m 的比率为 100:1-55:45。

在结构式(I)中, m 优选 0-70 的实数, 且 n 和 o 独立地为 5-395 的实数。在结构式(II)中, m 优选 0-70 的实数, n 为 0-395 的实数, 且 o 为 0-400, 更优选 20-380 的实数。在结构式(III)中, m 优选 0-70 的实数, n 为 0-395 的实数, 且 o 为 0-400, 更优选 20-380 的实数。在所有的以上结构式(I)、(II)和(III)中, $n+o$ 必须是能够有效产生树脂乳化作用的实数, 通常至少为 15, 优选至少 35。在一个优选实施方案中, m 为 0。

在一个实施方案中, 该表面活性剂可通过具有结构(I)和(II)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(I)与(II)的重量比为 99:1-1:99, 优选 20:80-80:20。在另一实施方案中, 该表面活性剂可通过具有结构(II)和(III)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(II)与(III)的重量比为 99:1-1:99, 优选 20:80-80:20。在又一实施方案中, 该表面活性剂可通过具有结构(I)和(III)的酰氨基胺与至少一种环氧树脂进行反应而制成, 其中(I)与(III)的重量比为 99:1-1:99, 优选 20:80-80:20。此外, 该表面活性剂可通过具有结构(I)、(II)和(III)的酰氨基胺与环氧树脂进行反应而制成, 所述酰氨基胺的量为 4-98% 重量的(I)、1-95% 重量的(II)和 1-95% 重量的(III)。

在胺基团与环氧基能够有效反应的条件下, 将酰氨基胺与环氧树脂进行接触。通常, 胺与环氧的当量比率至少为 1:2, 优选 1:6-1:500, 更优选 1:6-1:30。反应通常在室温至高温的足以使胺基团与环氧基反应的某个温度下, 优选在 50-150°C 下, 进行足以得到反应产物的一段时间。反应进程可通过测量反应混合物的胺当量和环氧当量来监控, 最终生成所需的产物。一般来说, 将反应混合物加热, 直到消耗了等

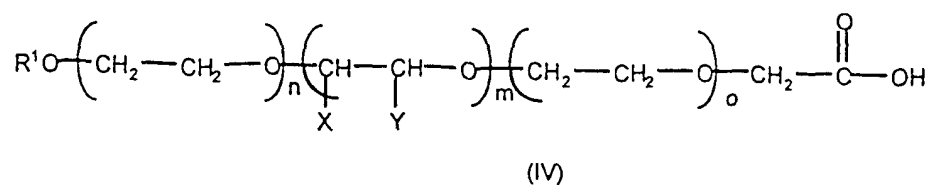
于所加胺当量的环氧当量，这通常为 1 小时或更长。

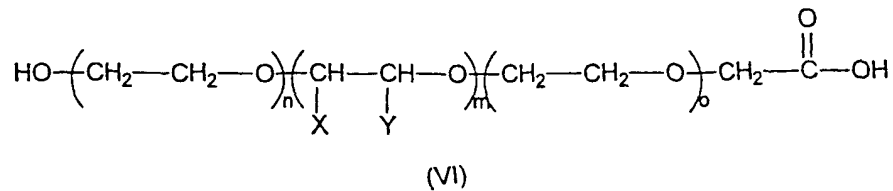
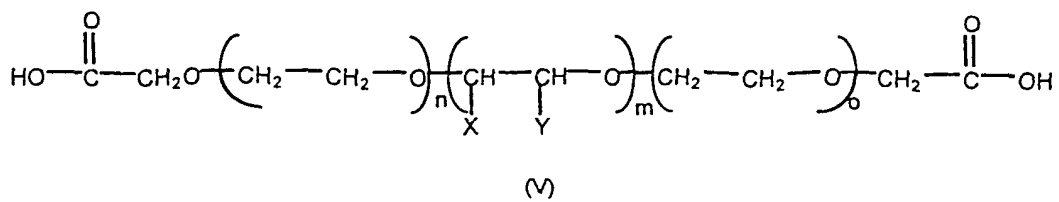
可将一种以上的环氧树脂与酰氨基胺进行反应。例如，酰氨基胺可首先与单环氧树脂，然后与双环氧树脂进行反应。在另一例子中，环氧树脂可与酚醛清漆环氧树脂和双环氧树脂逐步或同时或以任何顺序进行反应。

如果需要，可从反应混合物中回收该表面活性剂或“现场”制备。为了在所需的环氧树脂组分中现场提供该表面活性剂，可将酰氨基胺反应进入所需的环氧树脂组分中。现场法优选用于产生环氧官能酰氨基胺表面活性剂，其中与酰氨基胺反应的环氧树脂的残基(憎水部分)与分散的整个环氧树脂相同。如果来自表面活性剂的憎水部分具有与整个环氧树脂 IR 光谱相同的 IR 光谱，那么环氧树脂的残基(憎水部分)就与整个环氧树脂相同。如果回收该表面活性剂，那么胺与环氧的当量比率优选 1:30-1:6。

对于现场法，环氧树脂的量应该足以产生未反应的环氧树脂组分和表面活性剂加成物。此外，为了在预先环氧树脂中现场提供表面活性剂，可在预先反应过程中将酰氨基胺反应到双环氧树脂，如二元酚的二缩水甘油醚与二元酚的混合物中，或可在预先反应之后反应到树脂中。在预先反应中，一般使双环氧树脂与二元酚在预先催化剂的存在下，以 7.5:1-1.1:1 的摩尔比进行反应，得到每环氧重量值为 225-3500 的预先环氧树脂。通常使用基于环氧树脂或环氧树脂和酚类化合物的 0.1-15% 重量的酰氨基胺。优选在预先反应之后加入酰氨基胺，而无论预先产物是否分离。

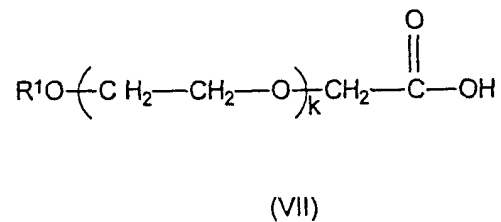
优选的酰氨基胺通过将具有以下结构式的含酸封端聚亚烷基二醇的化合物：





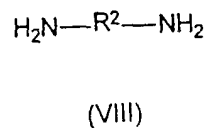
其中 R^1 为具有 1-15 个碳原子的烷基、芳基、或芳烷基，X、Y、n、m 和 o 定义如上，与至少一种二胺进行反应而得到，其中胺与酸的当量比率为 6:1-25:1。

优选酰氨基胺的一个实施方案可通过将具有以下结构式的酸封端聚亚烷基二醇甲基醚：



其中 R^1 定义如上，优选甲基，且 k 为 40-400 的正实数，与至少一种二胺进行反应而得到，其中胺与酸的当量比率为 6:1-25:1。

优选二胺具有以下结构式：



其中 R^2 定义如上。合适的二胺的例子包括，例如间-苯二甲基二胺、1,3-二-氨基甲基环己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、1-乙基-1,3-丙二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、聚氧化丙烯二胺、2,2(4),4-三甲基-1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、2,4(6)-甲苯二胺、1,6-己二胺、和 1,2-二-氨基环己烷。

含酸封端聚亚烷基二醇的化合物可通过聚乙二醇单烷基醚、或氧化乙烯与氧化丙烯或氧化丁烯的嵌段共聚物（“聚亚烷基二醇”）的单烷

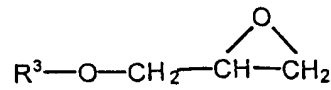
基醚的氧化而得到；或通过聚乙二醇、或氧化乙烯与氧化丙烯或氧化丁烯的嵌段共聚物（“聚亚烷基二醇”）的至少部分氧化而得到。

聚亚烷基二醇一般包含具有不同数目氧化乙烯单元(n 或 o)和/或氧化丙烯或氧化丁烯单元(m)的化合物的分布。一般来说，所引用的单元数是最接近统计平均和分布峰的整数。本文所用的正实数是指包括整数和整数分数的正数。

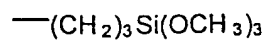
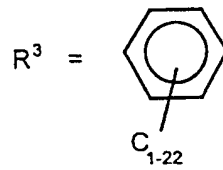
含酸封端聚亚烷基二醇的化合物可通过聚亚烷基二醇的氧化而得到，包括(但不限于)美国专利 5250727 和 5166423 所述的各种方法。一般来说，在游离基(如，2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基)和无机酸(如，硝酸)的存在下，将含氧气体加入聚亚烷基二醇以得到羧酸，直到将每分子至少一个羟基、或(如果需要二酸封端的聚亚烷基二醇)基本上所有的醇基团氧化成羧基团。含酸封端聚亚烷基二醇的化合物还可通过 Williamson 醚合成法来制备，其中将聚亚烷基二醇与氯乙酸和/或酯在碱的存在下进行反应。

用于产生该表面活性剂的环氧树脂可以是 1,2-环氧当量(官能度)优选平均大于 0.8 个环氧基/分子(在某些场合中优选至少 1.5 至优选 6.5 个环氧基/分子)的任何活性环氧树脂。该环氧树脂可以是饱和或不饱和的、直链或支链的、脂族的、环脂族的、芳族的或杂环的，而且可带有不会真正影响与羧酸反应的取代基。这些取代基可包括溴或氟。它们可以是单体的或聚合物的、液体或固体，但优选在室温下为液体或低熔点固体。合适的环氧树脂包括在碱性反应条件下，将表氯醇与包含至少 1.5 个芳族羟基的化合物进行反应而得到的缩水甘油醚。其它适用于本发明的环氧树脂的例子包括单环氧化物、二元化合物的二缩水甘油醚、环氧酚醛清漆树脂和环脂族环氧化物。一般来说，环氧树脂包含具有不同数目重复单元的化合物的分布。此外，环氧树脂可以是环氧树脂的混合物。在一个这样的实施方案中，环氧树脂可包含单环氧树脂和二-和/或多-官能环氧树脂，优选官能度为 0.7-1.3 的环氧树脂和官能度至少为 1.5，优选至少 1.7，更优选 1.8-2.5 的环氧树脂。该混合物可逐步或同时加入或与酰氨基胺反应。

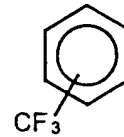
优选的环氧树脂包括(但不限于)由以下结构式表示的那些:



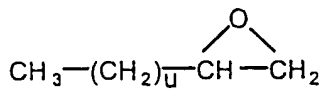
其中:



或

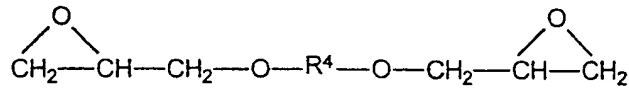


(IX)

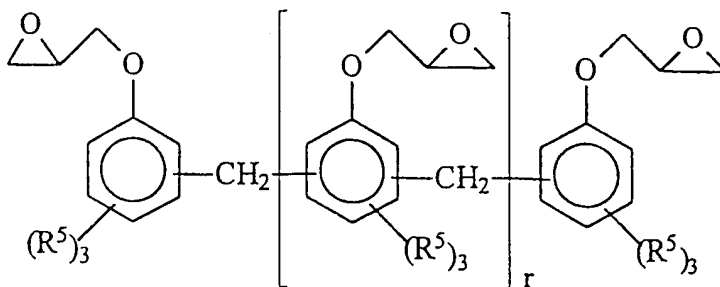


(X)

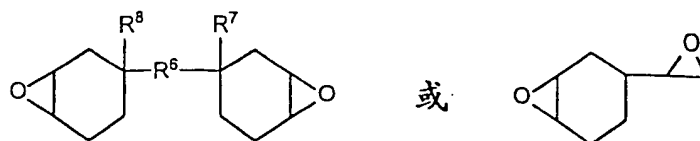
其中 u=5-20.



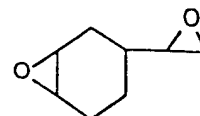
(XI)



(XII)

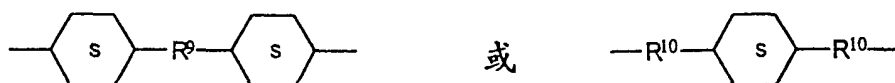


或

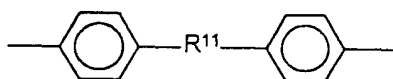


(XIII)

其中 r 为 0-6 的实数, R^3 为直链或支链 C_1-C_{22} 烷基、芳烷基、烷基硅烷或卤化芳基或烷基, R^4 为二价脂族、二价环脂族、二价芳基、或二价芳基脂族基团, R^4 优选包含 8-120 个碳原子, R^5 独立地为氢原子或 C_1-C_{10} 烷基, R^6 是可选包含醚或酯基团的二价脂族基团或与 R^7 或 R^8 一起形成可选包含杂原子的螺环, 且 R^7 和 R^8 独立地为氢原子或 R^7 或 R^8 与 R^6 一起形成可选包含杂原子(如, 氧原子)的螺环, R^6 优选包含 1-20 个碳原子。术语脂族或环脂族包括在主链中具有氧原子和/或硫原子的化合物。例如, R^4 可以是具有以下结构式的二价环脂族基团:



其中 R^9 和 R^{10} 分别独立地为亚烷基、或具有以下结构式的二价芳基脂族基团:



其中 R^{11} 为亚烷基。

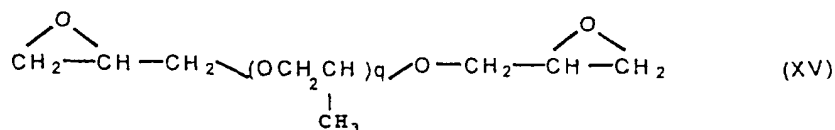
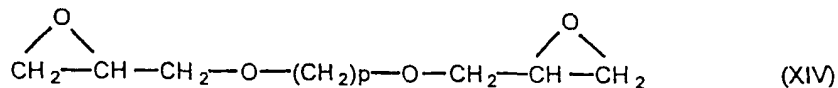
环氧树脂优选为二官能环氧树脂, 如二元酚的二缩水甘油醚、氢化二元酚的二缩水甘油醚、脂族缩水甘油醚、环氧酚醛清漆树脂或环脂族环氧。

二元酚的二缩水甘油醚可以例如通过在碱的存在下, 将表氯醇与二元酚进行反应而得到。合适的二元酚的例子包括: 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚-A); 2,2-二(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷; 1,1-二(4-羟基苯基)乙烷; 1,1-二(4-羟基苯基)异丁烷; 二(2-羟基-1-萘基)甲烷; 1,5-二羟基萘; 1,1-二(4-羟基-3-烷基苯基)乙烷和类似物。合适的二元酚还可通过酚与醛, 如甲醛的反应而得到(双酚-F)。二元酚的二缩水甘油醚包括二元酚的以上二缩水甘油醚与二元酚的预先产物, 如双酚-A,

例如描述于美国专利 3477990 和 4734468。

氢化二元酚的二缩水甘油醚可，例如这样制成：将二元酚氢化，然后在 LEWIS 酸催化剂的存在下与表卤醇进行缩水甘油化反应，并随后通过与氢氧化钠的反应形成缩水甘油醚。合适的二元酚的例子列举如上。

脂族缩水甘油醚可，例如这样制成：在 LEWIS 酸催化剂的存在下，将表卤醇与脂族二醇进行反应，然后通过氢氧化钠的反应将卤代醇中间体转化成缩水甘油醚。优选的脂族缩水甘油醚的例子包括对应于以下结构式的那些：



其中：

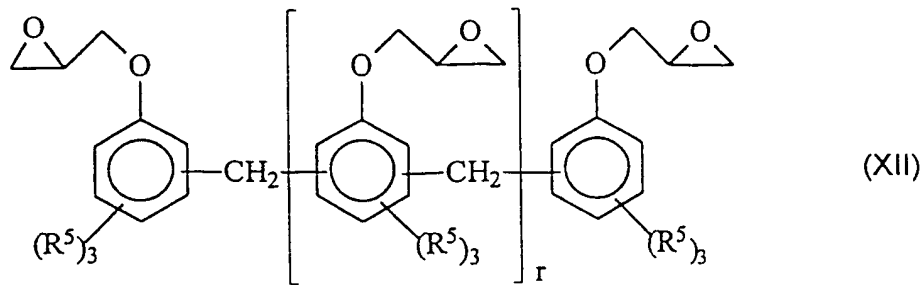
p 为 2-12，优选 2-6 的整数；且

q 为 4-24，优选 4-12 的整数。

合适的脂族缩水甘油醚的例子包括，例如 1,4-丁二醇的二缩水甘油醚、新戊二醇、环己烷二甲醇、己二醇、聚丙二醇、和类似的二醇；以及三羟甲基乙烷和三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚。

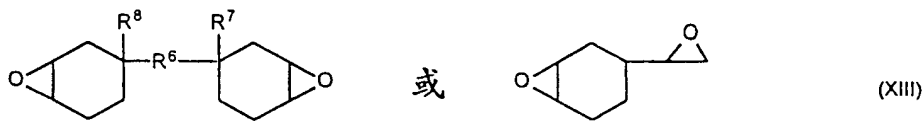
合适的单环氧化物的例子包括，例如苯酚、叔丁基酚、甲酚、壬基酚、和脂族醇的缩水甘油醚。其它合适的单环氧化物包括由 α -烯烃和缩水甘油氧基烷基烷氧基硅烷得到的缩水甘油化一元酸和环氧化物。

环氧酚醛清漆树脂可通过甲醛与酚的缩合反应，然后在碱的存在下通过表卤醇反应进行缩水甘油化而得到。酚可以是，例如苯酚、甲酚、壬基酚和叔丁基酚。优选的环氧酚醛清漆树脂的例子包括对应于以下结构式的那些：

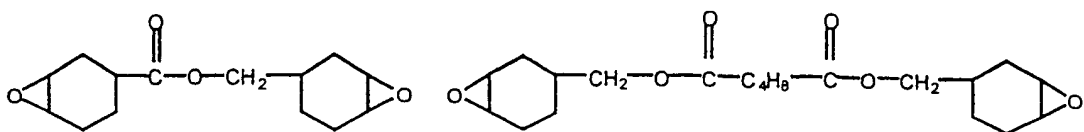


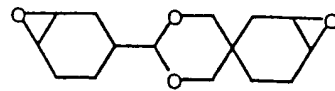
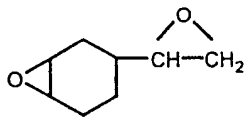
其中 R^5 独立地为氢原子或 C_1-C_{10} 烷基，且 r 为 0-6 的实数。环氧酚醛清漆树脂一般包含具有不同数目 (r) 缩水甘油化苯氧基亚甲基单元的化合物的分布。一般来说，所引用的单元数是最接近统计平均和分布峰的数值。

环脂族环氧化物可通过用过乙酸氧化具有一个以上烯属键的含环烯烃的化合物而得到。优选的环脂族环氧化物的例子包括对应于以下结构式的那些：



其中 R^6 是可选包含醚或酯基团的二价脂族基团或与 R^7 或 R^8 一起形成可选包含杂原子的螺环，且 R^9 和 R^{10} 独立地为氢原子或 R^7 或 R^8 与 R^6 一起形成可选包含杂原子(如，氧原子)的螺环， R^6 优选包含 1-20 个碳原子。环脂族环氧化物的例子为 3,4-环氧环己基甲基-(3,4-环氧)环己烷羧酸酯、二环脂族二醚二环氧[2-(3,4-环氧)环己基-5,5-螺(3,4-环氧)-环己烷-间-二噁烷]、己二酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯、己二酸二(3,4-环氧环己基)酯和乙烯基环己烯二氧化物[4-(1,2-环氧乙基)-1,2-环氧环己烷]。环脂族环氧化物包括具有以下结构式的化合物：





优选环氧树脂的市售例子包括，例如 EPON 树脂 DPL-862、828、826、825、1001、1002、EPONEX 树脂 1510、HELOXY Modifiers 32、62、63、64、65、67、68、71、107、116、EPON 树脂 DPS155、EPON 树脂 HPT 1050 和 CARDURA Resin E-10(都得自 Shell Chemical Comany)以及 Union Carbide Epoxy 树脂 ERL-4221、-4289、-4299、-4234 和 -4206 (EPONEX、HELOXY、EPON 和 CARDURA 是商标)。

在能够有效使胺基团与环氧基进行反应并生成环氧官能聚醚的条件下，将亲水酰氨基胺与憎水环氧树脂进行接触。

环氧树脂组分可以是官能度大于 0.8 个环氧基/分子，优选至少 1.2 个环氧基/分子，优选最多至 6.5 个环氧基/分子的任何环氧树脂。这些环氧树脂包括以上用于制备表面活性剂时提及的那些。合适的环氧树脂包括在碱性反应条件下，将表氯醇与平均包含一个以上羟基的化合物进行反应而得到的缩水甘油醚。除了上述的环氧树脂，适用于本发明的环氧树脂的例子包括多羧酸的多缩水甘油酯、和含甲基丙烯酸缩水甘油酯的丙烯酸系树脂。多羧酸的多缩水甘油酯以下叙及。

在可用于涂布应用的本发明典型水分散体中，环氧树脂组分 (b) 的量为基于总分散体的 20-75% 重量，优选 55-65% 重量。一般来说，在基于环氧树脂的 0.1 (优选 0.5，更优选 1)-20 (最优选 6) % 重量的至少一种上述环氧官能酰氨基胺表面活性剂 c) 的存在下，在能够有效产生水包油乳液的条件下，将 a) 水与 b) 官能度大于 0.8 个环氧基/分子的环氧树脂进行混合。可以使用一种或多种上述环氧官能酰氨基胺表面活性剂。视需要，可以与该表面活性剂一起使用辅助表面活性剂。

该分散体还优选包含丙酮。该分散体更优选包含丙酮和至少一种非挥发性憎水液体树脂或树脂改性剂。丙酮的量优选占总水分散体的 0.1 (优选 0.5，更优选 1) % 至优选 5 (更优选 3) %。非挥发性树脂或树脂改性剂的量优选为基于组分 b)、c)、和 d) ii) 的 0.1 (优选 1)-10 (优

选 25) %。

已经发现，本发明提供了一种平均粒径优选小于 $2\mu\text{m}$ ，更优选小于 $1\mu\text{m}$ 的稳定的水分散体。

憎水液体树脂或树脂改性剂可以是任何为液体、在室温下可流动的非挥发性憎水化合物，无论是纯净的或在二甲苯或丁醇中的憎水溶液。一种物质是非挥发性的是指，它能够满足 ASTM D 2369-93 或 ASTM D 3960-93 的定义。对于涂料组合物，憎水液体树脂或树脂改性剂必须与涂料组合物中的固化剂，如胺固化剂相容(如，不会有损于抗腐蚀性、或高光泽、等)。优选的憎水液体树脂或树脂改性剂包括，例如脂族单缩水甘油醚、脲醛树脂或脂族单缩水甘油酯。优选的憎水液体树脂或树脂改性剂可以是，例如得自 Shell Chemical Ltd. 的 HELOXY 7 Modifier(烷基 $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ 缩水甘油醚)、HELOXY 9 Modifier($\text{C}_{10}\text{-C}_{11}$ 烷基缩水甘油醚)、和 BEETLE 216-10 Resin(BEETLE 是烷基化脲醛高固体含量溶液的商标，来自 Cytec Industries Inc.)。

这些分散体可通过将表面活性剂和水加入环氧树脂中进行分散或通过如上所述“现场”形成表面活性剂而得到。这些分散体还可通过将环氧树脂加入酰氨基胺前体和水中而得到。该表面活性剂可通过在有效温度下将酰氨基胺前体加入环氧树脂中以使酰氨基胺与环氧树脂进行反应，或通过如上所述预先反应之前或之中将酰氨基胺前体加入双官能环氧树脂和二元酚中而现场形成。

本发明的环氧树脂涂料组合物可包含其它添加剂，如弹性体、稳定剂、增量剂、增塑剂、颜料、颜料膏、抗氧化剂、匀化剂或增稠剂、消泡剂和/或助溶剂、润湿剂、辅助表面活性剂、活性稀释剂、填料、催化剂、和类似物。该水分散体可包含但环氧化物稀释剂作为活性稀释剂。

优选的单环氧化物稀释剂是包含水不混溶缩水甘油化 C_{8-20} 脂族醇、 C_{1-18} 烷基酚缩水甘油醚、或缩水甘油化 VERSATIC 酸(VERSATIC 是商标)。单环氧化物组分可包含脂环族或芳族结构、以及卤素原子、硫原子、磷原子、和其它杂原子。活性稀释剂可以是，例如环氧化不饱和

烃，如环氧化癸烯和环己烯；一元醇，如 2-乙基己醇、十二醇和二十醇的缩水甘油醚；单羧酸，如己酸的缩水甘油酯；和类似物。优选的活性稀释剂为一元 C_{8-14} 脂族醇的缩水甘油醚。

有用的涂料组合物可通过将胺官能环氧树脂固化剂与如上所述环氧树脂水分散体进行混合而得到。

环氧树脂固化剂可以是能够有效固化(或交联)分散在水溶液中的环氧树脂的任何固化剂。这些固化剂一般是水相容的(即，可稀释的和/或可分散的)。适用于这些分散体的固化剂包括常用于环氧树脂的那些，如脂族、芳脂族和芳族胺、聚酰胺、酰氨基胺和环氧胺加成物。它们与水的相容性不同，这取决于用于其制备的起始原料的性质。在许多情况下，需要用乙酸、丙酸和类似物进行部分电离以影响或提高水相容性和乳化性。

优选的是，为了在室温下或较低温度下固化，一般采用 1:0.75-1:1.5 的环氧化物当量与胺氢原子当量的比率。合适的多亚烷基胺固化剂是可溶于或可分散在水中且包含超过 2 个活性氢原子/分子的那些，如二亚乙基胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等。其它合适的固化剂包括，例如 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基-六亚甲基二胺、1,6-己二胺、1-乙基-1,3-丙二胺、2,2(4),4-三甲基-1,6-己二胺、二(3-氨基丙基)哌嗪、N-氨基乙基哌嗪、N,N-二(3-氨基丙基)乙二胺、2,4(6)-甲苯-二胺、以及环脂族胺，如 1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1,2-二氨基-4-乙基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1-环己基-3,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、降冰片二胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、2,2-二(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-1-环己烷氨基丙烷、1,3-和 1,4-二(氨基甲基)环己烷。作为芳脂族胺，尤其采用这样一些胺，其中氨基存在于脂族基团上，例如间-和对-二甲苯二胺或其氢化产物。这些胺可单独或作为混合物使用。

合适的胺-环氧化物加成物为，例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚

乙基四胺、间-二甲苯二胺和/或二(氨基甲基)环己烷之类的二胺与端环氧化物，如以上所列多元酚的多缩水甘油醚的反应产物。

多酰氨基胺固化剂可，例如通过多胺与多羧酸，如二聚脂肪酸的反应而得到。除了以上的多胺，可以使用分子量为 190-2000 的水溶性聚氧化亚丙基二胺、以及易水分散的固化剂，如德国专利 2332177 和欧洲专利 0000605 所述。优选采用改性胺加成物。为了将涂料完全固化，还要将由这些分散体得到的涂料在高温，优选在 50-120℃ 下加热 30-120 分钟。

对于较高温度下的固化应用，可以使用氨基塑料树脂作为高当量(如，大于 700)环氧树脂的固化剂。一般使用基于环氧树脂与氨基塑料树脂总重的 5(优选 10)-40(优选 30)% 重量的氨基塑料树脂。合适的氨基塑料树脂是脲和蜜胺与醛(在某些情况下进一步用醇进行酯化)的反应产物。氨基塑料树脂组分的例子为脲、亚乙基脲、硫脲、蜜胺、苯并胍胺和乙酰胍胺。醛的例子包括甲醛、乙醛和丙醛。氨基塑料树脂可作为烷醇形式使用，但优选作为醚形式使用，其中醚化剂是包含 1-8 个碳原子的一元醇。合适的氨基塑料树脂的例子为羟甲基脲、二甲氧基羟甲基脲、丁基化聚合脲醛树脂、六甲氧基甲基蜜胺、甲基化聚合蜜胺-甲醛树脂和丁基化聚合蜜胺-甲醛树脂。

水相容固化剂的市售例子包括 EPI-CURE 8535、8536、8537、8290 和 8292 固化剂(得自 Shell Chemicals Ltd.)、ANQUAMINE 401、CASAMID 360 和 362 固化剂(Air Products); EPILINK 381 和 DP660 固化剂(Akzo Chemical Co.); 硬化剂 HZ350、硬化剂 92-113 和 92-116(Ciba Geigy); BECKOPOX EH659W、EH623W、VEH2133W 固化剂(Hoechst Celanese)和 EPOTUF 37-680 和 37-681 固化剂(Reichhold Chemical Co.) (EPICURE、ANQUAMINE、CASAMID、EPILINK、BECKOPOX 和 EPOTUF 是商标)。

可固化环氧树脂组合物可在 5℃ (优选 20℃)-200℃ (优选 175℃) 的温度下固化一段能有效固化该环氧树脂的时间。

上述的本发明水分散体和固化剂可用作油漆和涂料的组分以施用到底材上，如金属和水泥结构上。为了制备这种油漆和涂料，将这些树

脂与主要的增量剂和抗腐蚀颜料，然后视需要与添加剂，如表面活性剂、破泡剂、流变调节剂以及擦伤和滑动助剂进行混合。这些和调节剂的选择和用量取决于该油漆的预期用途，这一般是本领域熟练技术人员所认可的。

主颜料的例子包括金红石二氧化钛，如 KRONOS 2160(Kronos, Inc.) 和 TI-PURE R-960(来自 Du Pont)、暗黄色二氧化钛、氧化铁红、氧化铁黄和炭黑。增量剂颜料的例子包括正硅酸钙，如 10ES WOLLASTOKUP(NYCO Minerals, Inc.)、硫酸钡，如 SPARMITE(Harcros Pigments, Inc.)和硅酸铝，如 ASP 170(Englehard Corp.)。抗腐蚀颜料的例子包括硅磷酸锶钙，如 HALOX SW111(Halox Pigments)、锌离子改性三磷酸铝，如 K-WHITE 84(Tayca Corp.)和碱式磷酸锌铝水合物，如 HEUCOPHOS 值 ZPA(Heuco Tech, Ltd.)(KRONOS、TI-PURE、WOLLASTOKUP、NYCO、SPARMITE、ASP、HALOX、K-WHITE、HEUCOPHOS-ZPA 是商标)。

其它表面活性剂可包含在水成环氧油漆和涂料以提高颜料和底材的润湿性。这些表面活性剂通常是非离子的，其例子包括 TRITON X-100 和 TRITON X-405(Union Carbide)、PLURONIC F-88(BASF)和 SURFYNOL 104(Air Products and Chemicals)(TRITON、PLURONIC、SURFYNOL 是商标)。

破泡剂和消泡剂在生成油漆或涂料时可抑制形成泡沫。有用的消泡剂包括 DREWPLUS L-475(Drew Industrial Div.)、DE FO PF-4 浓缩物(Ultra Additives)和 BYK 033(BYK-Chemie)(DREWPLUS、DE FO PF、BYK 是商标)。

流变添加剂可用于得到合适的施用性能。有三种添加剂可产生水成环氧涂料所需的理想增稠和剪切稀化作用；即，羟乙基纤维素、有机改性锂蒙脱石和辅助增稠剂。NATROSOL 250 MBR 和 NATROSOL Plus(AQUALON)是改性羟乙基纤维素的例子，BENTONE LT(RHEOX, Inc.)是锂蒙脱石的代表。ACRYSOL QR-708(Rohm and Haas Co.)是常用的辅助增稠剂(NATROSOL、AQUALON、BENTONE、RHEOX、ACRYSOL-QR 是商

标)。

擦伤和滑动助剂可提高对摩擦和轻足交通的早期抗磨性。为此使用聚二甲基硅氧烷和聚乙烯蜡。市售蜡的例子为 MICHEM LUBE 182 (MICHELMAN, Inc.) (MICHEM LUBE 是商标)。

可固化油漆和涂料组合物可通过刷子、喷雾器或滚筒施用到底材上。

本发明的水分散体还可用作粘合剂和纤维施胶的组分。

以下说明性实施方案描述了本发明的方法，因此它用于说明而非限定本发明。

实施例 A-N 给出了包含环氧官能酰氨基胺表面活性剂的本发明水分散体。在对比例 A-C 中使用羧化聚乙二醇/环氧加成物作为表面活性剂来比较本发明水分散体的形成情况，而在对比例 D 和 E 中使用基于 JEFFAMINE 的表面活性剂进行比较 (JEFFAMINE 是商标)。实施例 I 和对比例给出了使用本发明环氧树脂分散体的油漆配方。

EPON Resin 828 (二元酚的二缩水甘油醚，环氧当量为 187-188) 和 EPON Resin 1001F (通过二元酚的二缩水甘油醚与环氧当量 525-550 的双酚 A 的预先反应而得到的环氧树脂)、EPON Resin 1002 (通过二元酚的二缩水甘油醚与环氧当量 600-700 的双酚 A 的预先反应而得到的环氧树脂)、HELOXY Modifier 64 (壬基酚缩水甘油醚)、HELOXY Modifier 62 (邻-甲酚缩水甘油醚)、HELOXY Modifier 7 (烷基 C₈-C₁₀ 缩水甘油醚)、HELOXY Modifier 9 (C₁₀-C₁₁ 烷基缩水甘油醚) 或液体环氧稀释剂得自 Shell Chemical Company。DEN 438 (EEW 为 176-181 的酚醛清漆树脂缩水甘油醚) 得自 Dow Chemical Company。聚乙二醇单甲基醚和聚乙二醇得自 Aldrich Chemical Co。2-甲基-1,5-戊二胺 (DYTEX A) 得自 Du Pont。间-二甲苯二胺得自 Mitsubishi Gas Chemical Co. (DYTEX 是商标)。

测试方法

I. 粘度 粘度是利用来自 Brookfield Engineering Laboratories 的 Brookfield Synchro Lectric 粘度计，针对所得乳液或分散体测得

的。

II. 粒径 乳液或分散体的粒径是通过来自 Brookhaven Instrument Corporation 的 Brookhaven BI-DCP 粒径仪测得的 (Brookhaven BI-DCP 是商标)。D_n 是数均粒径, D_w 是重均粒径。所有粒径数均都以微米 (μm) 记录。

III. 固体含量 所有产物的固体含量这样测定: 将 0.5 克产物样品在铝箔上铺展, 将涂布箔放在鼓风炉中, 在 120℃ 下保持 10 分钟, 通过将残余重量比上总重然后乘以 100 来测定膜的残余重量。

IV. 重量/环氧化物 所有产物的重量/环氧化物 (WPE 或 EEW) 这样测定: 利用与二氯甲烷的共沸蒸馏来干燥称重量的样品, 然后通过已知方法滴定残余物并修正百分固体含量, 得到在 100% 固体含量下的 WPE。

V. 沉降 沉降这样测定, 即, 观察包含在 4 盎司玻璃罐中的样品随着时间发生的加速沉降。样品通常在 1000rpm 下离心处理。

表面活性剂前体的制备

实施例 1

α-(2-羧甲基)-ω-甲氧基-聚(氧基-1,2-乙二基)的制备

向配有搅拌器、热电偶、空气喷射管、冷凝器和加料漏斗的 3000 毫升四颈烧瓶中, 加入 495.6 克 (0.099 当量) 的约 5000Mn 的聚乙二醇单甲醚 (Aldrich Chemical Co.)、15.4 克 (0.099 当量) 的游离基 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基 (Aldrich Chemical Co., TEMPO, 游离基) 和 1000 克二氯甲烷。将该混合物加热回流, 然后将空气通过喷雾管加入该混合物中。然后, 在 15 分钟内加入浓硝酸 (15.4 克) 并将该混合物在回流下保持 19 小时。然后利用旋转式蒸发器去除挥发物。将残余物冷却固化。将其粉碎成粉末, 用 2-丙醇洗涤并在 40℃ 炉中干燥至恒重。NMR 分析证实了羟基转化成羧基官能度。该固体的酸当量为 5025。

实施例 2

由实施例 1 制备酰氨基胺

将 750 克来自实施例 1 的羧酸 (62% NV, 在 CCl₄ 中) 在 43℃ 下溶解

在 1500 克光谱级异丙醇中。将产物在 23-25℃ 下沉淀过夜。将沉淀物收集在过滤器上，然后用 300 克新鲜 RT(室温)异丙醇洗涤。将滤饼在室温下放在真空干燥器中几天，使其达到恒重 378.4 克。该干燥产物的酸当量约为 4696。

向配有搅拌器、真空装置和氮气喷射管的 1 升烧瓶中，加入 370 克干燥产物和 91.3 克 DYTEK A。将该批料加热至 192℃，然后保持回流 3 小时 11 分钟。将该批料冷却至 84℃，然后通过约 5 毫米汞柱下真空蒸馏去除过量的 DYTEK A。然后将该批料加热至 200℃，然后喷射氮气 3 小时 15 分钟。这时，该活性胺的氮当量测定为 5642。在实施例 A 中加入水之前，使用该聚乙二醇酰氨基胺产物本身与环氧树脂现场制备分散体。

实施例 3

α -(羧甲基)- ω -(羧基甲氧基)-聚(氧基-1,2-乙二基)的制备

向配有搅拌器、热电偶、空气喷射管、冷凝器和加料漏斗的 2000 毫升四颈烧瓶中，加入 500 克(0.125 当量)的约 8000Mn 的聚乙二醇(Aldrich Chemical Co.)、19.5 克(0.125 当量)的游离基 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基(Aldrich Chemical Co., TEMPO, 游离基)和 1000 克二氯甲烷。将该混合物加热回流，然后将空气通过喷雾管加入该混合物中。然后，在 15 分钟内加入浓硝酸(7.8 克)并将该混合物在回流下保持 17 小时。然后，加入 550 克 2-丙醇并简单搅拌该混合物。然后利用旋转式蒸发器去除挥发物。将 510.9 残余物冷却固化。用异丙醇洗涤该固体，然后粉碎成粉末并在 40℃ 炉中干燥至恒重 484 克。NMR 分析证实了羟基完全转化成羧基官能度。该固体的酸当量为 4168。

实施例 4

由实施例 3 制备酰氨基胺

向 1 升四颈烧瓶中，加入 300 克实施例 3 产物(0.1439 当量酸)。将该烧瓶配上搅拌器、温度控制器、蒸馏装置和表面气体入口喷射管。将 83.5 克(2.874 当量的胺氢原子)DYTEK A 胺(2-甲基-1,5-戊二胺)。将内容物在 190℃ 下反应 5 小时，然后在 4.88 厘米真空度下去除过量

胺和酰胺缩合水。在 200℃ 下向该批料喷射氮气 2 小时 35 分钟以去除残余的未反应胺和水。然后将酰氨基胺化物倒入铝盘中以固化。所得物质的可滴定氮含量表明胺氢原子当量为 2032.5。

实施例 5

α -(羧甲基)- ω -(羧基甲氧基)-聚(氧基-1,2-乙二基)的制备

按照实施例 1 所用的类似步骤，将单甲氧基聚乙二醇 2000 的羧酸酯转化成酸当量为 2039 的羧酸酯。

实施例 6

由实施例 5 制备酰氨基胺

按照实施例 2 所用的类似步骤，将实施例 5 的羧酸酯制成 2371 的可滴定氮当量。

实施例 7

使用聚(乙二醇)4600 来制备酰氨基胺

按照实施例 1 所述的类似方式，使用 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基游离基，将平均分子量 4600 的聚(乙二醇)氧化成相应的酸。所得物质的酸当量为 2735。然后在 10 当量伯胺/当量酸下，使用 DYTEK A 胺将该物质酰胺化。分离该酰氨基胺；使用 CARDURA E-10 环氧(缩水甘油化新癸酸，来自 Shell Chemical Co.)将 25% 的伯胺封端，然后用去离子水稀释至约 65% NV。

实施例 8

部分封端酰氨基胺的制备

按照实施例 1 所述的类似方式，使用 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基游离基，将平均分子量 4600 的聚(乙二醇)氧化成相应的酸。所得物质的酸当量为 2735。然后在 10 当量伯胺/当量酸下，使用 DYTEK A 胺将该物质酰胺化。分离该酰氨基胺；使用 CARDURA E-10 环氧将 25% 的伯胺封端，然后用去离子水稀释至约 65% NV。

实施例 9

由二亚乙基三胺制备酰氨基胺

按照以上实施例 8 所述的类似方式，将平均分子量 4600 的聚(乙二

醇)氧化成相应的羧酸。该酸官能起始物质的酸当量为 2847。使用 10 摩尔二亚乙基三胺 [111-40-0] 将该物质酰胺化。蒸馏去除过量胺, 所得酰氨基胺的重量/可滴定氮测定为 2416。将 65 克该酰氨基胺溶解在 35 克去离子水中, 将 2.0 克 CARDURA E-10 单环氧化物加入该溶液中。将该混合物混合 2 天, 然后用于制备环氧分散体。

实施例 10

由三亚乙基四胺制备酰氨基胺

将 230 克 PEG 4600 与 4.8 克 50% 氢氧化钠水溶液混合, 然后在 100 克甲苯中脱水制成平均分子量 4600 的聚(乙二醇)(PEG 4600)的草酸钠盐。在四丁基溴化铵(0.23 克)的存在下, 将该草酸钠盐与氯乙酸甲酯在 100℃ 下反应 3 小时。真空蒸馏去除甲苯, 然后加入 73 克三亚乙基四胺 [112-24-3]。将这些反应物在 190℃ 保持 6 小时, 然后在 230℃ 下真空去除过量胺。所得酰氨基胺的重量/可滴定氮测定为 2153。将 65 克该酰氨基胺溶解在 35 克去离子水中。使用该水溶液制备环氧分散体。

对比例 1

环氧官能表面活性剂的制备

在 120℃ 下, 在氮气下, 将 EPON Resin 828(80.9 克, 0.433 当量, 来自 Shell Chemical Co.)、75.38 克来自实施例 1 的羧酸(0.015 当量)、和 0.16 克乙基三苯基碘化磷(ETPPT)反应 2.5 小时, 然后分离该混合物。产物的环氧当量(EEW)为 378。

表面活性剂和水分散体的制备

实施例 A

向配有搅拌器和自动温度控制器的 2 升树脂烧瓶中, 按序加入 90.91 克 ARCOSOLV PE(来自 Arco Chemical Co. 的丙二醇单乙醚)、50.47 克 EPON 828、563.75 克片状 EPON Resin 1001 和 15.03 克 CARDURA E-10 环氧稀释剂。将该批料在 45 分钟内慢慢加热至 120℃, 然后启动搅拌器。然后将该批料冷却至 100℃。在所有 EPON Resin 1001 溶解之后, 将来自实施例 2 的 40.0 克酰氨基胺和 26.7 克去离子水加入该批料中。

然后在 20 分钟内将该批料冷却至 93℃。然后，在 1 分钟内加入 81.6 克去离子水，这时温度降至 87℃。这时，该批料已在水乳液中转化形成树脂。将该批料在 65-34℃下保持 12 小时。然后在 1 小时 40 分钟内用去离子水将该批料稀释至 1840 厘泊 (58.8% NV)。该分散体的 D_n 平均粒径为 0.741 微米， D_w 平均粒径为 1.271 微米。

实施例 B

使用分离的 EPON Resin 828/实施例 2 的加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

按照 5 当量环氧/1 当量活性胺氢原子的比率，将来自实施例 2 的羧化甲氧基 PEG 5000 的 DYTEK A-酰氨基胺加成物加入 EPON Resin 828 中。

使用这种在过量环氧中的加成物来制备分散体，即，将 42.4 克 EPON Resin 828/DYTEK A-酰氨基胺(过量 EPON 828 的混合物)加入 357.81 克熔融双酚 A 环氧树脂(环氧当量为 504)中。然后在 116℃下，将 32.4 克乙二醇单丙基醚溶剂加入该熔融混合物中。在 82℃下，将 55.1 克去离子水在 10 分钟内加入该溶液中。在该加料结束时，该批料为 70℃且已在水乳液中转化形成树脂。将该乳液混合 54 分钟，然后在 12 分钟内另外加入 45.8 克水。将该批料混合 78 分钟，然后在良好混合下加入 7.27 克 HELXOY 7 单环氧化物稀释剂。15 分钟之后，按序用 145.6 克去离子水和 43.0 克乙二醇单丙基醚将该批料在 25 分钟内稀释。在这些加料过程中，将该乳液冷却至 42℃。然后在另外混合 15 分钟之后，表征该批料。所得乳液的 D_n 平均粒径为 0.514 微米， D_w 平均粒径为 0.653 微米。粘度为 1636 厘泊 (55% NV)，且固体物质的环氧当量为 487。

实施例 C

使用“现场”形成的加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

使用通过以上实施例 2 的方法制成的酰氨基胺，按照以上实施例 B 所述的类似方法制备出分散体。在配有 COWLES 型搅拌器的 1 升树脂烧瓶中，使用乙基三苯基碘化磷催化剂，将 285.8 克 EPON Resin 828、

和 84.8 克双酚 A 进行预先反应至 500EEW。将 32.8 克 EASTMAN EP(来自 Eastman Chemical Co. 的乙二醇单丙基醚)加入该熔融树脂中。将 29.4 克酰氨基胺加入该溶液中。在酰氨基胺与环氧反应之后,在 132 分钟内加入 125.2 克去离子水,同时在良好混合下将该批料冷却至 68 ℃。这时,该树脂在水乳液中形成油。将 13.0 克 EPON Resin 828 和 7.27 克 HELOXY Modifier 7(作为稀释剂)加入该批料中。将该乳液充分混合 36 分钟。然后用 128.4 克去离子水和 42.6 克 EASTMAN EP 稀释该批料,同时使该批料在 42 分钟内冷却至 48 ℃。

所得分散体的 D_n 平均粒径为 0.395 微米, D_w 平均粒径为 0.572 微米。在另外用水调节至 50.7% NV 时,该批料的粘度为 15260 厘泊。

实施例 D

使用“现场”形成的加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

使用来自以上实施例 2 的酰氨基胺,按照类似于实施例 C 的方法,使用相同重量的各组分制备出分散体,只是在聚合反应过程中将酰氨基胺与 EPON Resin 828 和双酚 A 一起加入。在达到目标 EEW 之后,用 EASTMAN EP 和适当量的水稀释该批料以形成乳液。加入相同含量的 HELOXY Modifier 7 作为稀释剂,然后用 EASTMAN EP 和去离子水进一步稀释该批料以达到如实施例 C 的相同组成。该分散体的 D_n 平均粒径为 0.405 微米, D_w 平均粒径为 0.623 微米。在另外用水调节至 52.0% 时,该分散体的粘度为 12320 厘泊。

实施例 E

使用单环氧化物/实施例 2 加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

向 150 克按照实施例 2 所述步骤制备的酰氨基胺中,加入 18.1 克 HELOXY Modifier 64(壬基酚缩水甘油醚)。将这些物质在 120 ℃ 下加成 1 小时。

通过以上实施例 B 所述的相同方法,在与实施例 B 相同的聚乙二醇表面活性剂浓度下,使用该表面活性剂制备出分散体。所得乳液的 D_n 平均粒径为 0.698 微米, D_w 平均粒径为 0.974 微米。在 54.7% NV 时,粘度为 508 厘泊。

实施例 F

使用多官能环氧化物/实施例 A 加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

分散 DEN 438(缩水甘油化酚醛清漆树脂, 来自 Dow Chemical Co.) 是使用表面活性剂, 由以上实施例 B 所述的相同表面活性剂制成。在 2 升树脂烧瓶中, 将 503.08 克 DEN 438 树脂和 18.52 克 EPON 1002 Resin 融化在一起。将 65.97 克表面活性剂加入该批料中。将该物质加热至 139℃, 然后冷却至 125℃, 这时在 108 分钟内加入 126 克去离子水, 同时将批料温度冷却至 68℃。在温度达到 68℃时, 该批料在水乳液中转化成树脂。在将批料冷却至 25℃的同时, 另外在良好混合下, 用去离子水将其稀释至 63.6% NV。所得该乳液的 D_n 粒径为 0.523 微米, D_w 粒径为 0.716 微米。EEW 为 195(基于非挥发性树脂), 且粘度为 14380 厘泊。与使用美国专利 4122067 权利要求 12(实施例 7)所述表面活性剂的类似酚醛清漆树脂环氧化物的已有技术乳液相比, 该乳液具有优异的热老化稳定性。与美国专利 5118729 实施例 5 中的 DEN 438 分散体相比, 该分散体实施例 F 包含低于一半含量的表面活性剂, 但仍具有相当的粒径。

实施例 G

使用被加入环氧溶液中的实施例 4 表面活性剂制备的环氧树脂分散体

使用以上实施例 A 所述的设备, 使用 294.3 克 EPON 树脂 828 树脂、85.85 克双酚 A 和 0.22 克乙基三苯基碘化磷催化剂来制备环氧树脂。在将该环氧聚合至环氧当量 463 之后, 将 57.24 克乙二醇醚 (EASTMAN EP) 加入该批料中, 然后在 120℃下立即加入 25.06 克来自实施例 4 的二酰氨基胺表面活性剂。将该批料冷却至 73℃, 然后在 3 小时 20 分钟内加入 185.4 克去离子水。将该批料冷却至 58℃, 这时它在水乳液中转化成树脂。将该批料停歇过夜。第二天早晨, 在良好混合下将该批料加热至 76℃, 然后另外加入 75.8 克去离子水。然后加入 7.36 克 HELOXY 7 环氧稀释剂。该批料在此温度下相当稀, 然后迅速混入 19.08

克 EASTMAN EP。进一步将该批料稀释，得到在环境条件下不可流动的 45% 非挥发性乳液。该乳液的 D_n 粒径测定为 0.744 微米， D_w 粒径为 1.032 微米。

实施例 H

使用分离 EPON Resin 828/实施例 4 加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

将 200 克来自实施例 4 的酰氨基胺和 91.8 克 EPON Resin 828 加入 1 升烧瓶中。将这些物质进行反应，同时在良好混合下，在氮气气氛下加热至 110℃。将该批料在 110℃ 下保持 4.5 小时，然后测定环氧化物当量为 720。

按照类似于实施例 B 的方式，由预先环氧树脂制成环氧乳液。该树脂由 281.8 克 EPON Resin 828、85.85 克双酚 A、0.21 克 ETPPI、37.5 克以上表面活性剂、76.33 克 EASTMAN EP 乙二醇醚、7.36 克 HELOXY 7 环氧稀释剂和 336.1 克去离子水组成。在 50% 的非挥发物含量时，该乳液太稠无法倾倒。所得 D_n 粒径为 0.319 微米， D_w 粒径为 0.985 微米。

实施例 I

使用分离 EPON Resin 828/实施例 6 加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

使用相同的设备和相同的重量，按照类似于实施例 A 的方式制备出环氧分散体。在该分散体中，使用与实施例 A 相同重量的来自实施例 6 的酰氨基胺(羧化甲氧基 PEG 2000 的 DYTEK A 二酰氨基胺)。在加入 152 克去离子水之后，该分散体在 53℃ 下转化。转化后，将该批料在 53-54℃ 下混合约 2 小时，然后 D_n 粒径为 0.577 微米， D_w 粒径为 0.742 微米。另外用去离子水稀释该批料至 12500 厘泊 (57.9% NV)。

实施例 J

使用实施例 8 加成表面活性剂制备的环氧树脂分散体

在 4 升树脂烧瓶中，如下制备和分散双酚 A 环氧聚合物：

将 1095.34 克 EPON Resin 828 与 404.66 克双酚 A 和 0.53 克乙基三苯基碘化磷催化剂进行混合。将该混合物聚合至环氧当量约 650。

将该环氧聚合物与 210.58 克 EPON Resin 828、28.95 克 CARDURA E-10、和 52.50 克 ARCOSOLV PE 乙二醇醚 (ARCOSOLV 是商标) 进行混合。将该混合物冷却至约 100℃，然后加入 26.25 克丙酮。加入 121.74 克实施例 8 表面活性剂溶液，然后在 100℃ 下与环氧聚合物反应 1.5 小时。然后加入 225 克去离子水，以分散包含表面活性剂的该环氧聚合物。在中度混合下，将该聚合物乳化。在 70-80℃ 下混合约 1 小时，然后该聚合物乳液变均匀。然后用 875 克去离子水、10 克丙酮和 5.66 克实施例 8 表面活性剂溶液来稀释该乳液。所得环氧分散体的性能测定如下：1) % NV 为 56.4, 2) 环氧当量为 915, 3) Brookfield 粘度为 3600 厘泊， D_n 平均粒径为 0.499 微米。

实施例 K

使用实施例 9 (Deta 酰氨基胺) 加成表面活性剂的环氧分散体

在 100℃ 下，将 360.66 克 EPON Resin 1001 溶解在 55.77 克 ARCOSOLV PE 中。将来自实施例 9 的 35.7 克水溶液加入该溶液中。将实施例 9 溶液与环氧溶液在 101-93℃ 下混合 40 分钟，然后这样分散该环氧-表面活性剂溶液：在 4 分钟内加入 47.34 克去离子水，使该批料冷却至 65℃，然后在良好混合下在 1 小时 35 分钟内加入 45 克去离子水。这时，该批料是在水分散体中的树脂。将该批料在 63-66℃ 另外混合 1 小时，然后将 7.43 克 CARDURA E-10 混入该分散体中。在另外混合 1 小时之后，另外用 165 克去离子水稀释该批料。所得稳定分散体的 D_n 平均粒径为 0.526 微米， D_w 平均粒径为 0.746 微米。该分散体的 % NV 为 54.0，在周围环境下的粘度为 16720 厘泊，且树脂的环氧当量测定为 564。

实施例 L

使用羧化 PEG 4600 的 Teta 酰氨基胺的环氧分散体

按照 Deta 表面活性剂用于实施例 I 的相同方式，使用 36.05 克来自实施例 10 的 Teta 溶液将 360.66 克 EPON Resin 1001F 溶解在 55.77 克 ARCOSOLV PE 中。所得环氧分散体的 D_n 平均粒径为 1.68 微米， D_w 平均粒径为 2.08 微米。在周围环境下的粘度为 18200 厘泊 (48.1 % NV)。

该树脂的环氧当量测定为 585。

实施例 M

使用实施例 8 加成表面活性剂的环氧树脂分散体

将 532.76 克 EPON Resin 828、192.82 克双酚 A 和 0.27 克乙基三苯基碘化磷加入 3 升树脂烧瓶中。然后将该催化环氧在 170-191℃ 下预先反应至环氧当量 675。将该批料冷却至 149℃，然后按照相应顺序进行以下加料：80.53 克 EPON Resin 828、24.55 克 ARCOSLOV PM 乙二醇和 89.12 克以上实施例 8 所述表面活性剂溶液。将该批料溶液在 2 小时内冷却至 104℃，然后在良好混合下在 10 分钟内加入 110.19 克去离子水。然后将该批料另外混合 30 分钟，同时温度降至 90℃。在此过程中，树脂在连续水相中乳化。另外混合 10 分钟之后，使用 COULTER LS230 粒径分析仪来测定该乳液的粒径。这时，表面积平均粒径为 1.026 微米，其中 90% 小于 2.502 微米且 99% 小于 4.753 微米。在 76-84℃ 下，将 16.35 克 HELOXY 9 液体环氧稀释剂和 27.76 克丙酮在 10 分钟内加入该乳液中。在该加料之后 25 分钟时再次测定粒径，结果表面积平均粒径为 0.621 微米，90% 小于 1.332 微米且 99% 小于 2.529 微米。将该批料在 76-81℃ 下混合 55 分钟(从加入 HELOXY 9/丙酮开始计)之后，表面积平均粒径为 0.526 微米，其中 90% 小于 0.923 微米且 99% 小于 2.234 微米。然后另外用 475 克去离子水稀释该批料，同时温度降至 85℃。将该批料过滤通过 80 目聚酯过滤器，然后测定其最终性能，结果粘度为 42000 厘泊 (57.4% NV)，且表面积平均粒径为 0.411 微米，其中 90% 小于 0.572 微米且 99% 小于 0.865 微米。

实施例 N

使用实施例 8 加成表面活性剂的环氧树脂分散体

使用相同的本发明方法，将相同组成的实施例 M 放大到 11 加仑。在加入 HELOXY 9 液体环氧稀释剂和丙酮之后，粒径下降非常迅速，(N-1) 在转化之后 17 小时加入，粒径在 22 小时内达到 0.73 微米，(N-2) 在转化之后 1 小时加入，粒径在 22 小时内达到 0.52 微米。粒径是使用 COULTER LS230 粒径分析仪测得的。

对比例 A

乳液的制备

将 EPON Resin 828 (262.6 克, 1.405 当量)、双酚 A (81.6 克, 0.716 当量) 和 0.2 克乙基三苯基碘化磷加入 1 升树脂容器中。将该容器充满氮气, 然后将内容物热至 101℃ 并保持直到形成溶液。将内容物慢慢热至 170℃ 并保持直到产物的 EEW 达到 510。将该混合物冷却至 75℃, 在此过程中加入 51 克 EASTMAN EP。在温度达到 75℃ 时, 加入 55.6 克对比例 1 所制备的表面活性剂。然后, 开始加入 98.4 克去离子水, 然后将该混合物冷却直到该混合物由油包水混合物转化成水包油混合物。将转化混合物在 60℃ 下保持 1.5 小时, 然后加入 7.27 克 HELOXY 7 稀释剂。然后, 加入 24.4 克 EASTMAN EP 和 147.6 克去离子水。将该乳液分离, 然后表征如下:

粘度, 1700 厘泊; % 固体含量, 56.7; EEW, 482; 且数均粒径, 0.89 微米。

对比例 B

通过“现场”法来制备环氧乳液

将 EPON Resin 828 (283.9 克, 1.52 当量) 和按照实施例 1 步骤制备的 36.0 克 (0.0076 当量) 氧化聚乙二醇单甲醚 (5000MW) 加入 1 升树脂容器中, 然后在真空下热至 90℃ 达 43 分钟。在此之后, 加入 80.1 克 (0.703 当量) 双酚 A 和 0.27 克乙基三苯基碘化磷。将该混合物慢慢热至峰值温度 183℃, 这时该混合物的 EEW 为 497。在冷却至 75℃ 的同时, 加入 51 克 EASTMAN EP; 然后, 慢慢加入 98.4 克去离子水并继续冷却。尽管冷却至 50℃, 但没能转化, 因此另外加入 13.8 克水, 然后将该混合物再热至 69℃。另外加入 8.0 克水, 这时发生转化。在 48-70℃ 下搅拌 50 分钟, 另外加入 8.0 克水, 然后加入 7.27 克 HELOXY 7 稀释剂、24.4 克 EASTMAN EP 和 118.1 克水。

最终产物的性能测定如下:

粘度, 67600 厘泊; % 固体含量, 57; EEW, 480; 且数均粒径, 0.80 微米。

对比例 C

作为对比, 将实施例 1 产物与 EPON Resin 828 的 4/96 (W/W) 混合物在进行如下处理时没有形成乳液: 在停止搅拌时, 将水和有机相分离。将包含实施例 1 产物的混合物简单加热至 60℃ 以促进混溶, 然后冷却至环境温度。使用 DISPERMAT 搅拌器 (DISPERMAT 是 BYK GARDNER, Inc. 的商标) 在 2000rpm 下搅拌, 同时慢慢加入水直到发生转化。随后, 迅速另外加入以使该组合物的固体含量为 60%。停止搅拌, 然后分离水和有机相。

对比例 D

具有基于总 NV 的 6% JEFFAMINE ED2001 的环氧分散体

向配有搅拌器、氮气入口、真空装置和回流冷凝器的 1 升树脂烧瓶中, 加入 294.25 克 EPON Resin 828 (1.565 当量)、81.75 克双酚 A (0.717 当量) 和乙基三苯基碘化磷催化剂。将该批料聚合至环氧当量 445, 然后由 168℃ 冷却至 126℃。加入 24.0 克 JEFFAMINE ED-2001 (Texaco Chemical Co.), 然后将该批料在 119-132℃ 下保持 1 小时。加入 50.98 克乙二醇单丙醚, 然后在良好混合下将该批料冷却至 68℃。在 1 小时 20 分钟内加入 112.4 克去离子水。批料温度为 51℃。该批料必须冷却至 31℃ 以引发该批料在水分散体中转化成树脂。在将该批料热至 55℃ 的同时, 加入 7.27 克 HELOXY 7 环氧稀释剂, 然后混合 2 小时。然后加入 134.2 克去离子水和 24.4 克乙二醇单丙醚的溶液来稀释该分散体至粘度 120 厘泊。%NV 测定为 56.6%, D_n 平均粒径为 0.984 微米, D_w 平均粒径为 1.484 微米。在室温下放置 1 个月之后, 观察到该分散体发生轻微沉降。

对比例 E

具有表面活性剂 JEFFAMINE M2070-环氧加成物的环氧分散体

JEFFAMINE M2070-EPON Resin 828 加成表面活性剂通过在 110℃ 下将 0.145 当量 JEFFAMINE M2070 (Texaco Chemical Co.) 与 1.452 当量 EPON Resin 828 反应 3 小时而得到。按照非常类似于实施例 B 和 H 所述的方法, 在用 51.6 克乙二醇单丙醚稀释之前, 将 253.7 克 EPON Resin

H所述的方法，在用 51.6 克乙二醇单丙醚稀释之前，将 253.7 克 EPON Resin 828、78.9 克双酚 A 和 0.20 克 ETPPI 催化剂进行聚合，然后加入 67.4 克 JEFFAMINE M2070-EPON Resin 828 加成表面活性剂。为了在 75℃ 下形成在水分散体中的转化树脂，需要 228.3 克去离子水。加入 7.27 克 HELOXY 7 环氧稀释剂。然后将该批料另外混合 2 小时，但其平均粒径不超过 5 微米。

表 1

环氧树脂分散体的性能

分散体	粘度(厘泊)	% NV	D _n (微米)	D _w (微米)
实施例 A	18400	58.8	0.741	1.271
实施例 B	1636	55.0	0.514	0.653
实施例 C	15620	50.7	0.395	0.572
实施例 D	12320	52.0	0.405	0.623
实施例 E	508	54.7	0.698	0.974
实施例 G	>100000	<45.0	0.744	1.032
实施例 H	>100000	50.0	0.319	0.985
实施例 I	12500	57.9	0.577	0.742
实施例 J	3600	56.4	0.499	0.685
实施例 K	16720	54.0	0.526	0.746
实施例 L	18200	48.1	1.68	2.08
实施例 M	42000	57.4	0.357	0.44
实施例 N-2	15320	53.8	0.523	0.684
对比例 A	1700	56.7	0.89	1.64
对比例 B	67600	57	0.802	1.08
对比例 C	--	--	>5	--
对比例 D	120	56.6	0.984	1.484

油漆的制备

实施例 I 和对比例

EPI-REZ Resin 3520/EPI-CURE 固化剂 8536 油漆按照壳牌化学公司树脂起始配方№1805, 标准出版物 SC: 1893-94 的概要来制备, 其中将二氧化钛分散在固化剂中。EPI-REZ Resin 5522/EPI-CURE 固化剂 8290 油漆按照壳牌化学公司树脂起始配方№1804, 标准出版物 SC: 1892-94 的概要来制备, 其中将颜料分散在固化剂中。采用实施例 B 环氧树脂分散体的油漆通过相同的相应方法来制备, 只是在№1804 型配方中, 使用 ARCOSOLV 乙二醇醚(1-乙氧基-2-丙醇, 来自 ARCO Chemical Co.)来替代 CYCLO S01 63(CYCLO 是商标)且没有另外加入 Eastman EP. 另外, 没有向任何油漆中加入润滑油, 但将 0.5% FC431(来自 3M)加入所有的油漆中作为流动调节剂。

如果实施例 B 环氧分散体按照 1:1 的颜料:粘合剂(R-960, 来自 Dupont)比率配制, 那么二氧化钛油漆就具有相当或好于 EPI-REZ Resin 3520 基分散体的耐甲乙酮性, 而且具有好于 EPI-REZ Resin 5522 基分散体的较高光泽百分数。油漆性能列于表 2。

白色瓷漆性能如具有下述固化剂 E 的实施例 N-2 环氧分散体所示, 它通过将乙酸、颜料润湿剂和消泡剂加入固化剂中, 然后将二氧化钛分散其中而得到。乙酸的用量为 0.12 当量乙酸/固化剂中可滴定氮的总当量。在该油漆中, 颜料与粘合剂的比率为 0.7:1.0; VOC 为 1.2 磅/加仑(由 1:1 重量比的丙酮和二亚丙基二醇正丁基醚、和通过实施例 N-2 环氧分散体加入油漆中的已有 VOC 组成); 且环氧与胺氢原子的当量混合比为 1.1-1.0。

固化剂 E 是一种描述如下的固化剂分散体:

具体步骤:

将 4 颈圆底玻璃烧瓶配上具有脱水器的冷凝器、氮气入口、树脂溶液入口和胺入口。将烧瓶充满氮气。

将胺(三亚乙基四胺)(468.72 克)装入反应器中, 然后加热至 93℃。在 93℃时, 开始将树脂溶液 EPON Resin 1001-X-75(670 克)计量加入胺中, 其速率使得反应混合物的温度不超过 121℃。

在加料完全之后, 将该混合物在 93℃下另外保持 60 分钟。在约 140

在加料完全之后,将该混合物在 93℃ 下另外保持 60 分钟。在约 140℃ 下,在约 1.5 毫米汞柱下,蒸馏掉过量胺和二甲苯。反应产物的胺值为约 300 毫克 KOH/克。随后,将反应混合物冷却至 121℃,然后将 80.63 克酸封端聚亚烷基二醇表面活性剂(固体形式)(表示最终的表面活性剂含量为基于固体树脂重量的约 3.2%)装入烧瓶中,然后加热到 200℃ 2 小时。反应混合物的酸值在反应 2 小时之后测定,结果其值为 2 毫克 KOH/克,表示反应完全。

随后,将反应混合物冷却至 93℃,然后将 176.5 克 HELOXY Modifier62 (表示约 1 当量环氧/胺加成物上的伯胺)加入反应容器中,其速率使得最大温度不超过 121℃。在加料完成之后,将反应在 93℃ 下保持 60 分钟。将反应混合物冷却至约 78℃。滴加水,直到反应混合物由油包水乳液转化成水包油乳液。另外加入总量 882.37 克的水,得到 45% 重量的最终固体含量。平均粒径为 0.5 微米。

另外,表 2 给出了实施例 N-2(具有固化剂分散体)的油漆性能,表明本发明的油漆保护性能得到显著提高。

表 2

使用 MPEG5000/DYTEK A 酰氨基胺-基环氧树脂分散体的分散体的油漆性能

环氧	固化剂	指触干	室温固化	60°光泽	铅笔硬度	MEK D. Rubs
A ^a	C ^a	1 小时	7 天	100	F	24
实施例 B	C	1 小时	7 天	100	F	30
B ^a	D ^a	1 小时	7 天	88	H	71
实施例 B	D	0.5 小时	7 天	96	F	54
实施例 N-2	E	0.5 小时	5 天	95	F	60

^a A 是 EPI-REZ Resin 3520 (EEW 为 535 的双酚 A 二缩水甘油醚的环氧树脂水分散体), 得自 Shell Chemical Company.

B 是 EPI-REZ Resin 5522 (EEW 为 625 的双酚 A 二缩水甘油醚的改性环氧树脂水分散体), 得自 Shell Chemical Company.

化剂), 得自 Shell Chemical Company.

D 是 EPI-CURE 固化剂 8290(胺氢原子当量为 163 的胺加成酚醛清漆树脂固化剂), 得自 Shell Chemical Company.

纤维浆料的制备

实施例 II

纤维浆料配方

向配有变速 Cowles 型分散器的 1 升树脂烧瓶中, 加入 248.6 克 EPON Resin 828、94.4 克双酚 A 和 0.21 克乙基三苯基碘化磷。将该树脂在 170℃ 下预先反应至环氧当量 693。将该批料冷却至 106℃, 然后加入 45.0 克实施例 B 所述的环氧官能分离表面活性剂(1 摩尔 DYTEK A/羧化单甲氧基聚乙二醇 5000 与 5 摩尔 EPON 828 的加成物)。将该批料冷却至 86℃, 然后在 53 分钟内加入 97 克去离子水, 同时将该批料冷却至 77℃。将分散器设定在 200rpm, 该批料刚好在达到 80% 非挥发物含量之前在水乳液中形成树脂。将该批料混合 75 分钟, 然后在 10 分钟内用去离子水稀释至 75% 非挥发物含量, 同时在 400rpm 下在 77℃ 下混合该批料。将 12.0 克 CYMEL 300 密胺(CYMEL 是 CYTEC Industries 的商标)加入该批料中。在 13 分钟内加入该物质, 同时在 400rpm 下连续混合并保持 77-78℃。然后用 137.2 克去离子水稀释该批料, 同时在 400rpm 混合下将该批料冷却至 52℃。

所得分散体的 D_n 粒径为 0.964 微米, D_w 粒径为 1.317 微米。所得非挥发物含量为 59.0% 且 Brookfield 6 粘度(50rpm)为 9320 厘泊。该分散体具有良好的储存稳定性。7 个月之后, 粘度为 10220 厘泊, 可测定的环氧当量为 693, 且非挥发物含量仅升高 0.5%。在 120°F 下 10 周之后, 粘度为 4800 厘泊, 可测定的环氧当量为 883, 且非挥发物含量升高 1.4%。

该实施例表明, 本发明可用于提供热固化纤维浆料或粘合剂配方的水成环氧树脂, 通常这些配方是在 200-400°F 下, 在 0.1-3.0% 咪唑或双氰胺催化剂或交联剂的存在下, 通过加热而交联。