

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08L 63/00

C08G 59/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191914.5

[45]授权公告日 1999年11月24日

[11]授权公告号 CN 1046749C

[22]申请日 94.3.30 [24]颁证日 99.9.4

[21]申请号 94191914.5

[30]优先权

[32]93.3.30 [33]US[31]08/039,791

[86]国际申请 PCT/US94/03474 94.3.30

[87]国际公布 WO94/22954 英 94.10.13

[85]进入国家阶段日期 95.10.27

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 J·D·埃尔莫尔

[56]参考文献

US4786666 1988.11.22 C08G59/22

US5151485 1992.9.29 C08G59/06

审查员 高胜华

[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 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 环氧化植物油改性的环氧酯

[57]摘要

高固含量涂料组合物,由(1)环氧化植物油、(2)二元酚二缩水甘油醚和(3)二元酚的反应产物(A)的有机溶剂溶液、与(B)不饱和脂肪酸和(C)乙酰乙酸烷基酯制得。

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

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种环氧酯组合物, 包括

(1) 环氧当量为 400 至 475 的环氧化植物油加合物, 所述环氧化植物油加合物是选自环氧当量为 225 至 475 的环氧化亚麻油、环氧化大豆油、环氧化玉米油、环氧化棉子油、环氧化紫苏子油和环氧化红花油与一元羧酸或一元酚的反应产物;

(2) 环氧当量为 115 至 250 的二元酚二缩水甘油醚; 和

(3) 二元酚的

反应产物(A), 与

(b) 不饱和脂肪酸; 和

(c) 乙酰乙酸烷基酯

反应制得,

其中 (1)、(2) 和 (3) 反应的量, 使得对于 (3) 的每个酚基基团存在 (1) 和 (2) 的 1.2 至 1.5 个环氧基团, 并且 (1) 的存在量按 (1)、(2) 和 (3) 的总重量计为 15 至 35wt%, 和

其中 (B) 反应的量按所述环氧酯组合物的总重量计为 15 至 40wt%, 和

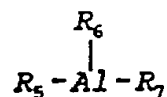
其中 (C) 反应的量按所述环氧酯组合物的总重量计为 3 至 10wt%。

2. 权利要求 1 的环氧酯组合物, 其中, 对于每个环氧化植物油的环氧当量环氧化植物油与至多 0.4 摩尔一元羧酸或一元酚反应。

3. 权利要求 2 的环氧酯组合物，其中一元羧酸为苯甲酸。
4. 权利要求 2 的环氧酯组合物，其中一元羧酸为松香酸。
5. 权利要求 2 的环氧酯组合物，其中一元羧酸为松香。
6. 权利要求 2 的环氧酯组合物，其中一元酚为甲酚。
7. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中环氧化油每分子具有 2 至 2.5 个环氧基团。
8. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中环氧植物油为环氧化亚麻油或环氧化大豆油。
9. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中二元酚二缩水甘油醚的环氧当量为 180 至 200。
10. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中二元酚二缩水甘油醚为 P,P' - 二羟基二苯基丙烷的二缩水甘油醚，并且二元酚为 P,P' - 二羟基二苯基丙烷。
11. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中不饱和脂肪酸衍生自不饱和植物油。
12. 权利要求 11 的环氧酯组合物，其中不饱和脂肪酸为亚麻脂肪酸。
13. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中乙酰乙酸烷基酯中的烷基含 1 至 8 个碳原子。
14. 权利要求 13 的环氧酯组合物，其中烷基含 2 至 4 个碳原子。
15. 权利要求 14 的环氧酯组合物，其中乙酰乙酸烷基酯为乙酰乙酸叔丁酯。
16. 权利要求 1 的环氧酯组合物，其中含有与钪(IV)催干剂和

铝的乙酰乙酸酯配合物相组合的钴催干剂。

17. 权利要求 16 的环氧酯组合物, 其中钴催干剂为环烷酸钴、铈催干剂为 2-乙基己酸铈(IV)及铝的乙酰乙酸酯配合物用如下通式表示:



其中  $R_5$  为含乙酰乙酸基部分的整合基团,  $R_6$  和  $R_7$  为相同的或不同的, 或者为醇盐基基团或者为乙酰乙酸基基团。

18. 权利要求 16 的环氧酯组合物, 其中, 按 100 份树脂重量计, 催干剂存在的量以金属的重量百分含量表示为: 0.015 至 0.06wt% 的钴, 0.1 至 0.4wt% 的铈(IV)和 0.02 至 0.08wt% 的铝。

# 说明书

---

## 环氧化植物油改性的环氧酯

### 技术领域

本发明的技术领域涉及环氧酯涂料组合物。

### 背景技术

基本的环氧树脂组合物为二元酚的二缩水甘油醚，从工业上考虑，其中最重要的是 p,p' - 二羟基二苯基丙烷(双酚 A)的二缩水甘油醚。这类二缩水甘油醚可用各种固化剂转变为热固性组合物，或通过与另外的二元酚反应转变为较高分子量的环氧树脂。这些较高分子量的环氧树脂主要用于溶液涂料，其中它们与各种交联剂如氨基树脂、多异氰酸酯或多胺交联，或与不饱和脂肪酸反应形成环氧酯。

环氧树脂除了用二元酚和不饱和脂肪酸改性之外，还通过与各种化合物反应或共混进行改性。

多羟基酚的多缩水甘油醚与环氧化脂肪酸酯、如环氧化亚麻油的共混物已在美国专利 2628514 中公开。

由二元酚的液态多缩水甘油醚、二元酚的固态多缩水甘油醚和环氧化脂肪酸的共混物制备的粘合剂组合物公开于美国专利 2682515 中。

在美国专利 2944035 中，环氧化脂肪酸酯以其中一些环氧基团保持不反应的量与单或多羟基酚反应。然后将得到的组合物与各种交联剂交联。

美国专利 4119640 公开了由环氧化脂肪酸酯与丙烯酸、双环氧化物和改性化合物的混合物反应制得的可聚合的反应产物混合物。

美国专利 4491467 公开了由较低分子量环氧树脂与聚醚多元醇反应制得的较高分子量环氧树脂。

在美国专利 4980397 中，较高分子量环氧树脂由脂族双环氧化物、二元酚的缩水甘油醚和二元酚共同反应制备。

美国专利 4474941 公开了用部分环氧化植物油改性的醇酸树脂。

高级环氧树脂，如美国专利 5095050 中描述的，由环氧化植物油、二元酚和含磷化合物制备。

在美国专利 5227453 中，环氧化物由斑鸠菊油、二元酚的二缩水甘油醚和二元酚的反应产物进一步与不饱和脂肪酸和乙酰乙酸烷基酯反应制备。

油漆和涂料的生产厂家越来越受到政府要求降低其涂料组合中所含的挥发性有机化合物(VOC'S)的压力。这就需要一种可用于形成高固含量溶液的树脂体系，该溶液的粘度适用于涂料配方。

### 本发明的内容

本发明涉及可用于制备用于涂料配方的高固含量有机溶剂溶液的改性环氧化物组合物。

本发明的组合物是由环氧当量为约 400 至约 475 的环氧化植物油(1)、环氧当量为约 115 至约 250 的二元酚的二缩水甘油醚(2)和

二元酚(3)的反应产物(A)与不饱和脂肪酸(B)及乙酰乙酸烷基酯(C)制备的环氧酯组合物。

组分(1)、(2)和(3)按这样的量进行反应：对于(3)的每个酚基基团，存在约1.2至约1.5个的(1)和(2)的环氧基基团，并且(1)的存在量按(1)、(2)和(3)的总重量计为约15—约35wt%。

用于反应的不饱和脂肪酸(B)的量按环氧酯组合物的总重量计为约15至约40wt%。

用于反应的乙酰乙酸烷基酯的量按环氧酯组合物的总重量计为约3至约10wt%。

本发明的环氧酯组合物用于配制高固含量、低VOC的空气干燥和热固化的涂料组合物。

#### 实施本发明的最佳方式

用于本发明的环氧化植物油通过环氧化不饱和脂肪酸的甘油三酯制得。这些环氧化植物油是通过将自然生成的甘油三酯油的反应性烯烃基团环氧化而制备的。这些烯烃基团可用过酸，如过苯甲酸、过乙酸等和用过氧化氢环氧化。制备环氧化植物油的方法公开于由J. March 编著、McGraw-Hill Book Company 1977年出版的“Advanced Organic Chemistry”，(第二版)，P. 750、美国专利 3488404 和 J. of Org. Chem.，1983 VOL. 48, pp. 3831—3833 (作者 C. Venturello 等人)中。

合适的环氧化植物油是环氧化亚麻油、环氧化大豆油、环氧化玉米油、环氧化棉籽油、环氧化紫苏子油、环氧化红花油等。优选的环氧化植物油为环氧化亚麻油和环氧化大豆油。

用于本发明的环氧化植物油是那些环氧当量为100至475的环

氧化植物油。具有这些环氧含量的部分环氧化植物油可以使用。然而，环氧化当量在此范围内的优选环氧化植物油是通过最小环氧当量为约 225 的环氧化植物油与一元羧酸或一元酚反应制得的。换言之，将环氧当量在 225 至 475 范围内的环氧化植物油与足够的一元羧酸或一元酚反应获得环氧当量为 400 至 475 的加合物。得到的环氧化甘油三酯加合物每分子具有的环氧基团平均为 2 至 2.5。

重要之处在于用于本发明中的环氧化植物油具有的环氧当量绝不能低于 225。例如，环氧当量为 178 的环氧化亚麻油可与一元羧酸或一元酚反应使环氧当量升至 400—475。当在本发明中试图使用这种改性的环氧化亚麻油时，反应物要么在升级反应要么在后酯化反应中凝胶化。然而，当使用通过一元羧酸或一元酚改性环氧当量为 229 的环氧化亚麻油而得到的环氧当量为 400—475 的环氧化亚麻油时，很容易制得本发明的组合物。

亚麻油含有高百分比(35—65%)的酯化亚麻酸，这种酸中含有三个非共轭双键，当环氧化至高环氧含量(即环氧当量低于约 225)时，环氧化分子含有高百分比的三环氧硬脂酸酯。已假定即使与一元羧酸或一元酚反应后，仍留下大量的二环氧硬脂酸酯部分。与这些高官能度分子的后续反应导致支化和胶化。不管为何发生胶化，已发现使用环氧当量大于 225 的环氧化油可避免胶化问题。

可用于改性环氧化植物油的合适一元酚为苯酚和烷基苯酚，其中烷基基团含有 1 至 9 个碳原子。优选的一元酚为甲酚。

可用于改性环氧化植物油的合适一元羧酸是在其分子结构中含有 7 至 22 个碳原子的一元羧酸。优选的一元羧酸为芳香酸或脂环族酸，例如苯甲酸或松香酸。松香也可用作酸组分。为使环氧当量提高



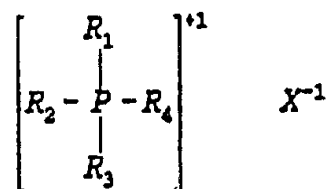
到 400 至 475, 对于每一环氧化植物油环氧当量, 使用的一元酚或一元羧酸的量为至多 0.4 摩尔以便将每分子甘油三酯的环氧基团数调至 2.5 或更小。

用于本发明的二元酚的二缩水甘油醚具有的环氧当量为 115 至 250, 优选为 180 至 200。这些二缩水甘油醚由表氯醇和二元酚与苛性碱反应制得。二元酚的例子有间苯二酚、二羟基联苯、二羟基二苯基甲烷、P,P' 一二羧基二苯基丙烷或通常称之为双酚 A、二羟基二苯基砵、二羟基二苯基碳酸酯等。优选的二元酚为 P,P' 一二羟基二苯基丙烷。

与二缩水甘油醚和环氧化植物油反应的二元酚与上面描述制备二缩水甘油醚时的二元酚相同。这些酚仅含有两个酚羟基基团而无其它在本发明使用的反应条件下呈反应性的基团。这些二元酚具有的分子量为 110 至 300。优选的二元酚为 P,P' 一二羟基二苯基丙烷。

在本技术领域被称为推进或升级过程中, 二元酚的二缩水甘油醚、环氧化植物油和二元酚一起反应, 其中酚羟基与环氧基团反应形成较高分子量的树脂。

本发明中使用的升级催化剂在美国专利 3417990、3948855、4132706 和 4395574 (这里作为参考引入本文) 中描述的磷盐。这些磷盐可用如下通式表示:



其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 为相同的或不同的, 表示烃残基, 这些残基可

以是用或不用一个或多个基团如卤原子或硝基基团取代的。烃残基可以是含有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基、芳族烃基和烷基取代的芳族烃基。X 为卤离子或选自碳和磷的元素的酸、酯、酸性酯的阴离子部分。这类酸、酯或酸性酯的例子为碳酸、乙酸、丙酸、磷酸二乙酯等。优选的催化剂是其中一个 R 为烷基基团，其余 R 都为芳香基团并且其中的阴离子由有机酸衍生的那些磷盐。特别优选的催化剂是乙酸乙基三苯基磷。

升级催化剂的用量按反应物的总重量计为 0.05 至 0.1wt%。

升级反应可通过将所有组分一起加入并加热至获得由环氧当量确定的所需反应程度而进行。优选通过加入环氧当量为 400 至 475 的环氧化植物油、二元酚和催化剂，在搅拌的同时加热至二元酚完全溶解，然后加入二元酚的二缩水甘油酯，进行此反应。反应进行的温度为 350°F (177°C) 至 450°F (232°C)，优选为 390—410°F (199—210°C)，直到通过计算环氧当量增加确定酚羟基被醚化为止。反应需要的时间通常为约 2 小时至约 4 小时。

已发现使用铝与水杨酸的配合物(作为助催化剂)与磷盐增加环氧化植物油中的环氧基团的反应速率。铝配合物含有与水杨酸配合并进一步与含 1—6 个碳原子的链烷醇和含 2—10 个碳原子的链烷酸配合的铝。铝配合物优选含有 6 个铝原子与 1 摩尔水杨酸、约 2 摩尔异丙醇和约 2 摩尔 2-乙基己酸相配合。铝配合物的用量按反应物的总重量计为 0.05 至 0.1wt%。这些铝化合物包括 XP167，由 Rhone—Poulenc Chemicals Manchn, Inc 生产。

为了防止在升级反应过程中的氧化，可使用亚磷酸酯抗氧化剂。合适的亚磷酸酯是亚磷酸的烷基·芳基酯，如亚磷酸二苯基·异癸

基酯，亚磷酸苯基·二异癸基酯等。特别优选的亚磷酸酯抗氧化剂是亚磷酸聚-4,4'-亚丙基二酚与C<sub>12</sub>至C<sub>15</sub>醇的混合酯，抗氧化剂的用量按反应物的总重量计至多为约1wt%优选为0.5至1wt%。

升级产品通过该产品与不饱和脂肪酸酯化转变成环氧酯。不饱和脂肪酸是从不饱和植物油、例如干性油衍生的酸。这些其名称从它们所衍生油而来的酸为亚麻脂肪酸、大豆脂肪酸、妥尔油脂肪酸、桐油脂肪酸、脱水蓖麻油脂肪酸等。优选的脂肪酸为亚麻油脂肪酸。

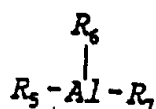
升级环氧树脂和不饱和脂肪酸的反应在温度为380°F (193°C)至410°F (210°C)下进行，直至反应混合物的酸值降至低于25，优选低于10，更优选低于5为止。此反应需要约4至约8小时。

用于制备环氧酯的不饱和脂肪酸的量按得到的环氧酯的重量计为10至40wt%、优选为15至25wt%。

环氧酯进一步通过与乙酰乙酸烷基酯进行酯交换改性，其中烷基基团含有1至8个碳原子。优选的乙酰乙酸烷基酯是烷基中含2至4个碳原子的那些酯，而乙酰乙酸叔丁基酯是最优选的。乙酰乙酸酯改性通过加热环氧酯与3至10wt%的乙酰乙酸烷基酯进行，其中所述重量百分数按环氧酯的总重量计算。加热在240°F (116°C)至340°F (171°C)下进行，直到计算的醇量从反应物中蒸馏出来，通常需约1至约3小时。

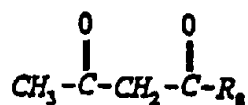
在配制涂料组合物中，将环氧酯溶解于非质子溶剂中，这些溶剂如酯类、酮类、脂族烃类、芳香烃类和其混合物。这些溶剂的例子有乙酸丁酯、甲基丙基酮、甲基戊基酮、二甲苯、溶剂油类等。制得的溶液在25°C时加氏(Gardner Holdt)粘度值对于70%固含量为U，对于90%固含量为Z<sub>5</sub>。

本发明的环氧酯特别用于配制高固含量空气干燥或低温干燥涂料。在配制涂料中，任何众所周知的催干剂可被用来加快固化。特别有用的催干剂体系是含有与铈 IV 催干剂和铝的乙酰乙酸酯配合物相组合的钴催干剂，这些催干剂的例子是环烷酸钴、2-乙基己酸铈 (IV) 和用下面的通式表示的铝的乙酰乙酸酯配合物：



其中  $R_6$  为含乙酰乙酸基部分的螯合基团， $R_6$  和  $R_7$  是相同或不同的，或者为醇盐基团或者为乙酰乙酸基基团。

醇盐基团含 2—8 个碳原子，优选为异丙醇盐基团。螯合基团可用如下通式表示：



其中  $R_8$  衍生自 2 至 4 个碳原子的醇或可聚合酸的羟烷基酯，其中烷基部分含有 2 至 4 个碳原子。优选的螯合化合物是乙酰乙酸乙酯和甲基丙烯酸。乙酰乙酸乙二醇酯。铝配合物优选含有一个异丙醇盐基、一个乙酰乙酸乙酯螯合基团和一个甲基丙烯酸·乙酰乙酸乙二醇酯螯合基团。这类铝配合物包括由 Rhone—Poulenc Chemicals Manchem, Inc 生产的 XP161。

这些催干剂的用量如下（其中所述量以 100 重量份的树脂中金属的重量百分数表示）：

钴：0.015 至 0.06wt%

铈(IV): 0.1 至 0.4wt%

铝: 0.02 至 0.08wt%

这些催干剂的优选用量为: 钴: 0.03wt%; 铈(IV): 0.2wt%; 铝: 0.04wt%。

此涂料组合物可含其它组分, 如颜料、流动控制剂、防结皮剂等, 这些组分对本领域熟练技术人员是众所周知的。

下列实施例更详细地描述本发明。除非另有说明, 份数和百分数表示重量份和重量百分数。

#### 实施例 1

在合适的反应器中, 加入 226.5 份环氧当量为 242 的环氧化亚麻油、0.5 份乙酸乙基三苯基磷, 43.47 份苯甲酸、10 份亚磷酸酯抗氧剂 (亚磷酸聚-4,4'-亚异丙基二酚·C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>醇混合酯) 和 0.5 份铝配合物溶液 (6 个铝原子与一摩尔水杨酸、约 2 摩尔异丙醇和约 2 摩尔 2-乙基己酸配合, 其中该溶液含 24% 铝配合物、10% 2-乙基己酸异丙酯和 66% 甲基异丁基酮), 施用热、搅拌和氮气喷射。将温度在 1 小时 20 分钟内升至 309°F(154°C)。然后将温度降至 264°F(129°C)。发现酸值为 10.2。继续在 264°F(129°C) 至 269°F(132°C) 内加热 30 分钟, 随着温度降至 195°F(91°C), 在 45 分钟内加入 476.7 份环氧当量为 190 的双酚 A 的二缩水甘油醚。将温度升至 261°F(127°C) 并在 10 分钟内加入 253.3 份双酚 A。将温度升至 419°F(215°C) 并在 400—439°F(204—226°C) 保持 1 小时 20 分钟。环氧当量为 1056。

然后, 随着温度降至 365°F(185°C), 在 15 分钟内加入 250 份预热至 37.8°C 的亚麻脂肪酸。加热使温度在 22 分钟内升至 380°F

(193℃)并在2小时38分钟内升至395°F(202℃)。测得酸值为12.4。

将反应器配上一巴瑞特氏(Barrett)阱并开始慢慢加入177.6份乙酰乙酸叔丁酯。随着温度从373°F(189℃)降至279°F(137℃)，在20分钟内完成加料。继续加热4小时30分钟同时蒸除丁醇。在这段加热过程中，温度从296°F(147℃)升至381°F(194℃)。

加入425份甲基丙基酮，接着加入56份叔丁醇。将得到的环氧酯溶液通过一毛毡袋过滤。加纳尔色值(Gardner Color)为8，非挥发物(在110℃时1小时)为74.4%，25%时加氏粘度为Z，酸值为17.8，每毫升重量为1.010克(每加仑重量为8.43磅)。

在18.9份环氧酯溶液中，加入9.1份甲基丙基酮、0.2份防结皮剂、0.161份含18%铈的辛酸铈(IV)(在2-乙基己酸中含36%固体)、0.075份含6%钴的环烷酸钴(在无味溶剂油中含54%固体)和0.2份含3.81%铝的铝配合物。此铝配合物含一个铝原子、一个异丙醇盐基部分、一个乙酰乙酸乙酯部分和一个甲基丙烯酸乙酰乙酸乙二醇酯部分，其在溶剂油中的固含量为60%。得到的涂料组合物的非挥发物含量为50%。在25℃时其加氏粘度为A-B，在室温下经过一个月后，粘度为B-C。

在冷轧钢上涂到厚度为0.051mm和0.076mm的湿膜，并在磷化处理的1000钢(Bonderized 1000, Parker Amchem Division, MI, USA生产)上涂到0.076mm厚的湿膜。涂层在室温下 $1\frac{1}{2}$ 小时内表干，并于 $3\frac{1}{2}$ 小时后无印迹。测得的在室温下经过下列时间间隔后的铅笔硬度为：

天数	0.051mm 冷轧钢	0.076mm 冷轧钢	0.076mm Bonderized 1000 钢
3	2B	5B	6B
7	B	2B	2B
16	HB	2B	2B
23	HB	2B	2B
23	HB	HB	HB

在室温下 33 天后，耐溶剂（甲基乙基酮(MEK)）往返擦洗如下：

0.051mm 冷轧钢	0.076mm 冷轧钢	0.076mm Bonderized 1000 钢
19	65	65

### 实施例 2

在合适反应器中，加入 193.2 份环氧当量为  $\alpha$ 42 的环氧化亚麻油，76.8 份松香，0.5 份在实施例 1 第一段中所述的铝配合物溶液。0.5 份乙酸乙基三苯基锡、10 份实施例 1 中所述的亚磷酸酯抗氧化剂、389.75 份双酚 A、540.25 份环氧当量为 190 的双酚 A 的二缩水甘油醚和 60 份 3-乙氧基丙酸乙酯。利用热、搅拌和氮气喷射在 5 小时内将温度升至 360°F(182°C)。反应物料的环氧当量为约 900。加入 250 份亚麻脂肪酸并在 55 分钟内将温度升至 385°F(196°C)。然后在 1 小时内将温度降至 260°F(127°C)。反应物料的环氧当量为 2986。继续加热 1 小时使温度升至 335°F(168°C)。酸值为 12.8。

将反应器装上海瑞特氏阱并在 30 分钟内加入 177.6 份乙酰乙酸

叔丁酯，同时温度降至 240°F(116°C)。继续加热同时蒸出叔丁醇 1 小时。然后在 30 分钟内将温度升至 365°F(185°C)。蒸出 49.5 份叔丁醇。不再加热。加入甲基丙基酮 425 份和蒸出的叔丁醇。然后将环氧酯溶液用 80 目过滤袋过滤。

此环氧酯溶液的加纳尔色值为 6 - 7，25°C 时的加氏粘度为 Z - Z<sub>1</sub>、非挥发性物含量为 74.4 %、酸值为 25，每毫升重量为 1.019 克(每加仑重量为 8.5 磅)。

用环氧酯溶液使用按实施例 1 中所述相同组分和量配制涂料组合物。在含 50 % 非挥发组分时的粘度为 A - B (25°C 时的加氏粘度值)，在冷轧钢上的 0.076mm 厚湿膜经过 7 天后的铅笔硬度为 5B。

#### 实施例 3

使用实施例 1 中描述的相同步骤，使用实施例 1 中所述的 10 份亚磷酸酯抗氧化剂、0.75 份铝配合物和 0.85 份磷盐催化剂使 195.3 份环氧当量为 242 份的环氧化亚麻油 74.7 份松香进行反应。将得到的改性环氧化油与 476.7 份实施例 1 中所述的双酚 A 的二缩水甘油醚和 253.3 份双酚 A 进行反应。当环氧当量达到 1100 时，与 250 份亚麻脂肪酸反应，接着与 166 份乙酰乙酸叔丁酯反应。用 75 份甲基丙基酮稀释后，环氧酯溶液的加纳尔色值为 6 - 7，加氏粘度为 Z<sub>2</sub> - Z<sub>3</sub>，非挥发性物含量为 73.1 %。

#### 实施例 4 (比较例)

使用实施例 1 中所述的相同步骤，用实施例 1 中所述的相同量的抗氧化剂、铝配合物和乙酸乙基三苯基磷，将 164 份环氧当量为 175 的环氧化亚麻油与 106 份松香反应，计算得出环氧当量 435。当反应



物的酸值为 10 时，加入 253.3 份双酚 A (环氧当量为 190)。当反应至环氧当量为 1190 后，加入 240 份亚麻脂肪酸。在酯化反应完成之前，反应物料开始攀移搅拌器 (表示凝胶化)，被废弃。

#### 实施例 5 (比较例)

将 264 份环氧当量为 174 的环氧化亚麻油与 736 份环氧当量为 941 的部分环氧化亚麻油掺混。掺混物的环氧当量为 435。

在合适反应器中，加入 205 份环氧化亚麻油掺混物、360.7 份环氧当量为 190 的双酚 A 二缩水甘油醚 194.3 份双酚 A。施用加热、搅拌和氮气喷射。当温度达到 260°F (127°C) 时，所有双酚 A 都已溶解。加入 7.6 份实施例 1 中所述的亚磷酸酯抗氧化剂、0.38 份实施例 1 中所述的铝催化剂和 0.38 份乙酸乙基三苯基磷催化剂。抽真空至 77.8kPa (23 in.Hg)。将温度升至 400°F (204°C)。加热约 2 小时后，反应物开始胶凝。

本发明的原理、优选实施方案和操作方式已在前面的说明书中描述。然而，这里拟被保护的本发明，不被特殊形式公开的解释所限制，因为这些公开被认为是用作说明的而不是用作限制的。本领域熟练技术人员可以进行各种变化和替换而不脱离本发明的实质。