



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102143985 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200980107626. X

代理人 邓毅

(22) 申请日 2009. 06. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 59/00 (2006. 01)

12/164, 883 2008. 06. 30 US

C08G 59/10 (2006. 01)

C09D 5/44 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 03

审查员 余晓兰

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/046201 2009. 06. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02010/002539 EN 2010. 01. 07

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 C · L · 塔齐亚 M · A · 维拉洛波斯

P · J · 哈里斯

(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 11038

权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

连续制造环氧树脂的方法

(57) 摘要

具有胺官能团的环氧树脂通过第一反应区、第二反应区和第三反应区连续地制造,其中,在第一反应区中,通过开环加成来制备环氧官能化树脂,在第二反应区中,该树脂与胺反应,从而制备环氧官能化产物,在第三反应区中,环氧官能化产物与胺反应,从而制造具有胺官能团的环氧树脂。在其它具体实施方案中,一些胺可以在第一反应区中添加,以产生环氧官能化产物,取消第二反应区,或者所有胺反应物可以在第一反应区中添加,从而产生胺官能化产物,取消第二反应区和第三反应区。任选地,溶剂可以在蒸发区中除去,再循环到连续方法中,且可以包括其他区以引入交联剂、添加剂,并将该树脂乳化。

1. 连续制造胺官能化环氧树脂的方法,该方法包括:

(a) 将包含多环氧化物、增量剂和胺的反应物连续地添加到反应区中,从而通过开环聚合来制备胺官能化环氧树脂,并且胺选自二异丙醇胺、二丁醇胺、二异丁醇胺、二甘醇胺、甲基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、氨基乙基乙醇胺、氨基丙基单甲基乙醇胺、N,N-二乙氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、N-氨基乙基哌嗪、氨基丙基吗啉、四甲基二亚丙基三胺、甲胺、乙胺、二甲胺、二丁胺、二甲基氨基丁胺、二乙基氨基丙胺、二乙基氨基丁胺、二丙胺、甲基丁基胺、二酮亚胺、以及聚氧化亚烷基胺,其中所述胺官能化环氧树脂是多环氧化物、增量剂和胺的反应产物,其中所述胺官能化环氧树脂以这样的速率连续地离开反应区,该速率等于全部物料加入到反应区的总速率。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中物料在反应区中的平均停留时间不超过15分钟。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中反应区在没有顶部空间的情况下运行。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中反应区在100°C -350°C的温度下运行。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,进一步包括:

(b) 将所述胺官能化环氧树脂连续地引入到蒸发区中,在所述蒸发区中,溶剂、残留反应物和副产物中的至少一种被除去,任选地将所除去的溶剂和残留反应物中的至少一种再循环到至少一个反应区中。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中加入到反应区的反应物处于50°C -135°C的温度下。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将至少两种胺连续地添加到反应区。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中反应区在足够高的温度下运行,使得开环聚合在没有添加催化剂的情况下进行。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将碱度足以催化开环聚合的具有足够量的胺基的胺反应物连续地加入到反应区中。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,进一步包括:

(c) 将所述胺官能化环氧树脂连续地引入到混合区,并向该混合区中连续地添加包括交联剂的物料,从而产生电涂基料,其中电涂基料以这样的速率离开该混合区,该速率等于胺官能化环氧树脂引入到混合区和交联剂添加到混合区的总速率;以及

(d1) 将该电涂基料连续地引入到分散区中,并且向该分散区中连续地添加包含酸和水的混合物,从而产生电涂乳液,任选地,其中所述基料和所述混合物的至少一种包含增塑剂和助溶剂,且进一步,其中电涂乳液以这样的速率离开所述分散区,该速率等于电涂基料引入到混合区和包含酸和水的混合物添加到混合区的总速率;

或者

(d2) 将电涂基料连续地引入到预装有至少去离子水和酸的混合物的多个掺混罐之一中,从而产生电涂乳液,任选地,其中所述基料和所述混合物的至少一种包含增塑剂和助溶剂。

11. 根据权利要求5所述的方法,其中全部挥发性物料在蒸发区中被除去,并且进一步包括:

(c) 将所述胺官能化环氧树脂从蒸发区连续地引入到混合区中,并向该混合区中连续地添加包含交联剂的物料,从而产生电涂基料,其中电涂基料以这样的速率离开该混合区,

该速率等于胺官能化环氧树脂引入到混合区和物料添加到混合区的总速率；以及

(f) 将该电涂基料冷却成固体，并且研磨该固体电涂基料。

12. 用于连续制造胺官能化环氧树脂的装置，该装置包括：

在反应区上游并与反应区流体连通的多环氧化物、增量剂和胺的一个或多个计量供给源，其中胺选自二异丙醇胺、二丁醇胺、二异丁醇胺、二甘醇胺、甲基乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、氨基丙基单甲基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、N，N-二乙氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、N-氨基乙基哌嗪、氨基丙基吗啉、四甲基二亚丙基三胺、甲胺、乙胺、二甲胺、二丁胺、二甲基氨基丁胺、二乙基氨基丙胺、二乙基氨基丁胺、二丙胺、甲基丁基胺、二酮亚胺、以及聚氧化亚烷基胺。

13. 根据权利要求 12 所述的装置，进一步包括用于接收来自反应区的胺官能化环氧树脂的、在反应区的下游并与反应区流体连通的蒸发区。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的装置，进一步包括用于接收来自反应区的胺官能化环氧树脂的、在反应区下游并与反应区流体连通的混合区，以及在混合区上游并与混合区流体连通的交联剂的计量供给源；以及

进一步包括用于接收来自混合区的胺官能化环氧树脂和交联剂的混合物的、在混合区下游并与混合区流体连通的分散区，以及在分散区上游并与分散区流体连通的水、酸的一个或多个计量供给源，其中所述混合物和该一个或多个计量供给源之一任选地进一步包括溶剂、增塑剂和添加剂中的至少一种；

或者

进一步包括用于接收来自混合区的胺官能化环氧树脂和交联剂的混合物的、在混合区下游并与混合区流体连通的多个分散罐，以及在分散罐上游并与分散罐流体连通的水和酸的一个或多个计量供给源，其中该混合物和该一个或多个计量供给源之一任选地进一步包括溶剂、增塑剂和添加剂中的至少一种。

连续制造环氧树脂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由多环氧化物制造胺官能化树脂,尤其用于电沉积涂料组合物的环氧树脂的方法。

背景技术

[0002] 本部分中的陈述仅仅提供了与本公开有关的背景资料,并且可以不构成现有技术。

[0003] 电沉积涂料(“电涂”)组合物和方法目前在工业上广泛使用。电涂浴通常包括水性分散体或乳液,该水性分散体或乳液包括在水中或水与有机助溶剂的混合物中具有离子稳定化的主要的成膜环氧树脂(“聚合物”和“树脂”在本公开中可互换地使用)。在需要耐久性电涂薄膜的汽车或工业应用中,该电涂组合物被配制成固化性(热固性)组合物。这通常通过用交联剂将主要的成膜性树脂乳化来完成,该交联剂可以在适当的条件下(例如加热)与该主要树脂上的官能团反应,从而将涂层固化。在电沉积过程中,通过将导电性基材浸没在电涂浴中,然后在基材与相反电荷的极例如不锈钢电极之间施加电势,将含有较低分子量的离子电荷树脂的涂料沉积到该基材上。带电荷的涂料迁移并沉积在该导电性基材上。该涂层基材然后被加热,从而将涂层固化或交联。

[0004] 在阴极电涂工艺中,所要涂布的制品是阴极。阴极电沉积涂布方法中所使用的水分散性树脂具有胺官能团例如伯胺、仲胺、叔胺和/或季胺结构部分作为可带正电荷的亲水性基团。这种树脂目前通过包括许多步骤的间歇方法来制备,这可能需要在一些步骤之前冷却。制造乙烯基聚合物的连续方法在Campbell等人的美国专利6,552,144、Villalobos等人的美国6,605,681以及在这些专利的背景部分中所述的文件中被公开。这些方法涉及自由基、链式反应聚合,然而,并没有涉及分步聚合,例如制备胺官能化环氧树脂的那些。

发明内容

[0005] 本公开描述了用于连续制造具有胺官能团的环氧树脂的方法和装置。

[0006] 在该方法的一个具体实施方案中,具有胺官能团的环氧树脂连续地通过以下步骤制造:(a) 将多环氧化物、链增长剂(具有至少两个含活性氢的基团的反应物,也称为“增量剂”)以及任选的一种或多种单官能(链终止剂)反应物和/或具有三个或更多个反应性基团的多官能反应物与催化剂引入到第一反应区,在第一反应区中,在不超过约60分钟的平均停留时间内发生开环聚合(或扩链),并且以与反应物和催化剂引入速率相同的速率从第一反应区中排出环氧官能化环氧树脂;(b) 按照与从第一反应区排出环氧树脂的速率相同的速率,将该环氧树脂和含有活性氢的胺或这样的胺的混合物输送到第二反应区中,在第二反应区中发生胺开环加成到环氧基团上,其中该环氧树脂和胺反应物在第二反应区中具有不超过约60分钟的平均停留时间,并且以与环氧树脂和胺反应物被引入到第二反应区的速率相同的速率,从第二反应区中排出环氧官能化产物;(c) 按照与从第二反应区中

排出环氧官能化产物的速率相同的速率,将第二反应区的该环氧官能化产物和含有活性氢的胺或这样的胺的混合物作为反应物输送到第三反应区中,其中该反应物在该第三反应区中具有不超过约 60 分钟的平均停留时间,在第三反应区中发生胺开环加成到环氧基团上,从而产生具有胺官能团的环氧树脂,该具有胺官能团的环氧树脂按照与反应物输送到第三反应区的速率相同的速率从第三反应区中排出;以及 (d) 任选地,将具有胺官能团的环氧树脂从第三反应区引入到蒸发区,在蒸发区中,除去存在于产物中的所需量的任何溶剂、残留反应物和 / 或副产物,其中,按照与具有胺官能团的环氧树脂从第三反应区排出的速率相同的速率,将具有胺官能团的环氧树脂引入到蒸发区中和从蒸发区中排出。从蒸发区中回收的任何溶剂或残留反应物可以任选地在适当的点再循环回方法中。

[0007] 在一个类似具体实施方案中,步骤 (a) 在不添加催化剂的情况下实施。第一反应区的温度足够高,使得多环氧化物、增量剂和任何任选的助反应物的反应不用催化剂进行。

[0008] 在该方法的另一个具体实施方案中,具有胺官能团的环氧树脂连续地通过以下步骤制造:(a) 将多环氧化物、链增长剂、含有活性氢的胺或这样的胺的混合物和任选的一种或多种单官能反应物和 / 或具有三个或更多个反应性基团的多官能反应物与催化剂引入到第一反应区,其中在不超过约 60 分钟的平均停留时间内发生开环聚合,并且按照与引入反应物的速率相同的速率,从第一反应区中排出环氧官能化树脂产物;(b) 将第一反应区的环氧官能化产物以及含有活性氢的胺或这样的胺的混合物作为反应物以与环氧官能化产物从第一反应区排出的速率相同的速率输送到第二反应区中,其中所述反应物在第二反应区中具有不超过约 60 分钟的平均停留时间,从而生成具有胺官能团的环氧树脂,该具有胺官能团的环氧树脂以与反应物输送到第二反应区的速率相同的速率从第二反应区中排出;以及 (c) 任选地,将具有胺官能团的环氧树脂从第二反应区引入到蒸发区中,在蒸发区中,除去存在于产物中的所需量的任何溶剂、残留反应物和 / 或副产物,其中,按照与具有胺官能团的环氧树脂从第二反应区排出的速率相同的速率,将具有胺官能团的环氧树脂引入到蒸发区中和从蒸发区中排出。从蒸发区中回收的任何溶剂或残留反应物可以任选地在适当的点再循环回方法中。在该具体实施方案的一个实例中,碱性足以催化开环聚合的胺(其还可以是反应物)作为催化剂包含于步骤 (a) 的反应物中。在一个类似具体实施方案中,在不添加催化剂的情况下实施步骤 (a),但第一反应区的温度足够高,使得多环氧化物、增量剂、胺和任何任选的共反应物的反应在没有催化剂的情况下进行。

[0009] 在该方法的另一个具体实施方案中,具有胺官能团的环氧树脂连续地通过以下步骤制造:(a) 将多环氧化物、链增长剂、含有活性氢的胺或这样的胺的混合物和任选的一种或多种单官能反应物和 / 或具有三个或更多个反应性基团的多官能反应物引入到反应区中,其中在不超过约 60 分钟的平均停留时间内发生反应,从而产生具有胺官能团的环氧树脂,并且按照与反应物输送到反应区中的速率相同的速率,从反应区中排出该具有胺官能团的环氧树脂;以及 (b) 任选地,将具有胺官能团的环氧树脂从第二反应区引入到蒸发区,在蒸发区中,除去存在于产物中的所需量的任何溶剂,并且可以除去任何残留反应物,其中,按照与具有胺官能团的环氧树脂从第三反应区排出的速率相同的速率,将具有胺官能团的环氧树脂引入到蒸发区中和从蒸发区中排出。从蒸发区中回收的任何溶剂或反应物可以任选地在适当的点再循环到方法中。在该具体实施方案的一个实例中,在步骤 (a) 的反应物中包含碱性足以催化开环聚合的胺。在另一个实例中,不同的催化剂用于步骤 (a) 的

反应。在一个类似具体实施方案中,在不添加催化剂的情况下实施步骤(a),但第一反应区的温度足够高,使得多环氧化物、增量剂、胺和任何任选的共反应物的反应在没有催化剂的情况下进行。

[0010] 在各个具体实施方案中,该方法包括其他步骤,其中将其他物料与具有胺官能团的环氧树脂混合,并将该混合物分散在水性介质中。在一个实例中,连续制造通过使具有胺官能团的环氧树脂在最后一个反应区之后的点(例如在蒸发区之后)经过一个或多个混合区和/或混合与冷却区来持续进行,在所述区中引入了选自溶剂、增塑剂、交联剂、添加剂和水性介质(例如含有一种或多种使树脂成盐的酸和任选的水混溶性或水溶性有机助溶剂的去离子水)的其他物料。在另一个实例中,连续制造通过使具有胺官能团的环氧树脂在最后一个反应区之后的地点(例如在蒸发区之后)经过一个或多个混合区和/或混合与冷却区来持续进行,在所述区中引入了选自溶剂、增塑剂、交联剂和添加剂的其他物料,然后将所得混合物引入到含有水性介质(例如含有一种或多种使树脂成盐的酸和任选的水混溶性或水溶性有机助溶剂的去离子水)的多个容器之一,以制备分散体。

[0011] 用于进行上述方法的装置包括:在第一反应区上游并与第一反应区流体连通的多环氧化物反应物、增量剂反应物、任选的单官能反应物和(任选的)催化剂的一个或多个计量供给源;在第一反应区下游并与第一反应区流体连通,从而接收第一产物的第二反应区;在第二反应区的上游并与第二反应区流体连通的含有活性氢的胺的计量供给源;在第二反应区的下游并与第二反应区流体连通,从而接收第二产物的第三反应区;以及在第三反应区上游并与第三反应区连通的含有活性氢的胺的计量供给源。在某些具体实施方案中,该装置可以包括与第三反应区流体连通并在第三反应区下游的蒸发区。可以在蒸发区中回收的溶剂、残留反应物或二者可以再循环到该装置的适当的计量供给源中。

[0012] 用于进行该方法的装置的另一个具体实施方案包括在第一反应区上游并与第一反应区流体连通的多环氧化物反应物、增量剂反应物、含有活性氢的胺、任选单官能的反应物的(任选的)催化剂的一个或多个计量供给源,在第一反应区的下游并与第一反应区流体连通的用于接收第一产物的第二反应区,以及在第二反应区的上游并与第二反应区流体连通的含有活性氢的胺的计量供给源。在某些具体实施方案中,该装置可以包括与第二反应区流体连通并在第二反应区下游的蒸发区。可以在蒸发区中回收的溶剂、残留反应物或二者可以再循环到该装置的适当的计量供给源中。

[0013] 用于进行该方法的另一个具体实施方案包括在反应区上游并与反应区流体连通的多环氧化物反应物、增量剂反应物、含有活性氢的胺、任选的单官能和/或多官能反应物和(任选的)催化剂的一个或多个计量供给源。在某些具体实施方案中,该装置可以包括与反应区流体连通并在反应区下游的蒸发区。可以在蒸发区中回收的溶剂、残留反应物或二者可以再循环到该装置的适当的计量供给源中。

[0014] 在各个具体实施方案中,该装置可以包括具有其他物料如溶剂、增塑剂、交联剂、添加剂和水性介质的相关计量供给源的其他混合区,或者该装置可以包括具有其他物料如溶剂、增塑剂、交联剂和添加剂的相关计量供给源的其他混合区以及任选的用于在水性介质中分散具有胺官能团的环氧树脂的多个容器。

[0015] 这里所使用的“一个”和“一种”表示存在“至少一个”所述项目;如果可能的话,可以存在多个这样的项目。除了在详细说明结束时所提供的实施例以外,在本说明书(包

括所附权利要求书)中的所有参数的数值(例如量或条件)被认为在所有情况下可以用措辞“大约”来修饰,不论“大约”实际上是否在该数值之前出现。“大约”表示所述数值允许一些轻微的不精确性(一定程度接近值的准确性;近似地或适度地接近该值;几乎)。如果由“大约”提供的不精确性在本领域中不是以该普通含义来理解,那么这里所使用的“大约”表示至少可能由测量和使用这种参数的常规方法所引起的变化。另外,范围的公开包括在整个范围内的所有值和细分范围的公开。

[0016] 从这里提供的说明可以清楚了解其他应用领域。应该理解的是,说明书和具体实施例仅仅用于举例说明,不是用来限制本公开的范围。

附图说明

[0017] 以下参照附图来描述本发明,其中,同样的附图标记表示同样的元件。

[0018] 图 1 所示为用于连续制造具有胺官能团的环氧树脂的具有三个反应区的装置的实例的框图;

[0019] 图 2 所示为用于连续制造具有胺官能团的环氧树脂的具有两个反应区的装置的实例的框图;

[0020] 图 3 所示为用于连续制造具有胺官能团的环氧树脂的具有单个反应区的装置的实例的框图;

[0021] 图 4 所示为用于连续制造具有胺官能团的环氧树脂的具有单个反应区的替代性装置的实例的框图;

[0022] 图 5 所示为选择性连续加工离开最终反应区之后的具有胺官能团的产物环氧树脂的实例的框图;和

[0023] 图 6 所示为选择性连续加工离开最终反应区之后的具有胺官能团的产物环氧树脂的另一实例的框图。

具体实施方式

[0024] 以下说明仅仅是示例性的,并非意在限制本公开内容、应用或用途。

[0025] 图 1 示出了用于实施所公开的方法的装置的一个具体实施方案。虽然图 1 包括了各种特定反应物的缩写和表示法,但应该理解的是,所述方法和装置不局限于这些特定的反应物。现在参照图 1,反应装置包括至少两个计量罐 2,4,其用作连续输送用于环氧聚合反应的反应物和催化剂的供给源。环氧官能化预聚物产物 C 是过量的多环氧化物与增量剂和任选的单官能反应物反应的反应产物。该多环氧化物可以是单体或低聚物。多环氧化物的一个实例是如图 1 所示的双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA) 或者由双酚的二缩水甘油醚衍生的树脂,而增量剂的一个实例是如图 1 所示的二酚反应物,例如双酚 A (BPA)。也可以包含的单官能反应物的实例是苯酚(如图 1 所示)或苯酚的缩水甘油醚。图 1 示出了使用催化剂的一个具体实施方案。该反应物和催化剂在计量罐 2,4 之间分配,以便在将计量罐 2,4 的内容物输送到反应器 10 中之前防止反应。物料在计量罐 2,4 之间分配能够以不同方式进行。在一个具体实施方案中,如图 1 所示,将反应物单体(多环氧化物、增量剂和单官能反应物)装载到罐 2 中,并将催化剂(在图 1 中作为“TPP”举例)装载到罐 4 中。为了便于计量,催化剂在该情况下用溶剂稀释。在某些具体实施方案中,碱性足以催化开环聚合的

胺包含于反应物中。在某些具体实施方案中,可能理想的是包括溶剂与多环氧化物、增量剂或其他反应物,如图 1 所示,尤其在高粘性混合物的情况下。在另一个具体实施方案中,环氧官能化反应物和活性氢官能化反应物装载到不同的计量罐中,例如将环氧基官能化反应物装载到罐 2 中,将活性氢官能化反应物装载到罐 4 中。在该具体实施方案中,催化剂可以包含在一个或两个罐中,或者包含在其他计量罐中。再次,可以包含溶剂,以便容易计量或粘度控制。

[0026] 当然可以有更多个计量罐,在这些计量罐之间进一步将反应物分开。为简单起见,然而,最好将计量罐保持在最低数目。计量罐可以包括搅拌设备,以便为反应区提供充分混合的物料进料,包括搅拌器、静态混合元件、捏合元件等。计量罐还可以进行加热;可以将计量罐的内容物加热,以降低粘度。泵或压力可用来将物料从计量罐输送到反应区中,或者可以通过重力从计量罐输送到反应区中。

[0027] 在图 1 中,将计量罐 2,4 的内容物输送到第一反应区 10 中。适合于提供用于所公开连续流反应的反应区的设备的实例包括、但不限于,连续搅拌釜式反应器(“CSTR”)、管式反应器、锥形反应器、泰勒反应器、其他类型的柱塞流反应器、环管反应器、挤出机反应器和它们的组合。这些反应器可以水平地、垂直地或以角度配置。反应区应该提供反应区中的温度精密控制,例如通过冷却夹套和加热夹套、内部加热盘管、内部冷却盘管、内部加热或冷却混合元件、外部加热或冷却元件如伸展翅片(extended fins),其它温度控制装置或者它们的组合来控制。反应区还可以包括搅拌设备,以提供充分混合的反应区,包括搅拌器、静态混合元件、螺旋输送机、单螺杆和双螺杆、旋转叶片、转鼓、转子-定子阵列等。反应区可以在有或无顶部空间的情况下操作。如果反应区没有顶部空间,而是充满液体,则生产率提高并且避免了设备在顶部空间中的结垢。“充满液体”用来表示全部可用的体积填充了液体,使得反应区容器在没有顶部空间的情况下操作。

[0028] 适合的多环氧化物反应物没有限制地包括二缩水甘油基芳族化合物如多元酚,如 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A),2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷,4,4'-二羟基二苯甲酮,二羟基苯乙酮,1,1-双(4-羟基亚苯基)乙烷,双(4-羟苯基)甲烷,1,1-双(4-羟苯基)异丁烷,2,2-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷,1,4-双(2-羟乙基)哌嗪,2-甲基-1,1-双(4-羟苯基)丙烷,双-(2-羟基萘基)甲烷,1,5-二羟基-3-萘以及其他二羟基萘,儿茶酚,间苯二酚等的二缩水甘油醚。也适合的是脂肪族二醇的二缩水甘油醚,包括 1,4-丁二醇、环己烷二甲醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、三丙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚(四氢呋喃)、1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷等的二缩水甘油醚。二羧酸的二缩水甘油基酯还可以用作多环氧化物。化合物的具体例子包括草酸、环己烷二乙酸、环己烷二甲酸、琥珀酸、戊二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸等的二缩水甘油基酯类。可以使用多缩水甘油基反应物,优选以少量与双环氧化物反应物结合使用。酚醛清漆环氧树脂可用作多环氧化物官能化反应物。该酚醛环氧树脂可选自环氧苯酚型酚醛清漆树脂或环氧甲酚型酚醛清漆树脂。其它适合的更高官能度多环氧化物是三醇和更高级多元醇,三羧酸或多羧酸的缩水甘油醚和酯,如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、2,6-双(羟甲基)-对甲酚和甘油的三缩水甘油基醚。也可用作多环氧化物的是环氧化烯烃,如环己烯氧化物和环氧化脂肪酸和脂肪酸衍生物例如环氧化大豆油。其它有用的多环氧化物没有限制地包括多环氧化物聚合物如丙

烯酸类、聚酯、聚醚和环氧树脂和聚合物以及环氧改性聚丁二烯，聚异戊二烯，丙烯腈-丁二烯共聚物，或具有多个环氧基团的其它基于环氧改性橡胶的聚合物。在图 1 所示的实施例中，该多环氧化物反应物是双酚 A 的二缩水甘油醚的 (DGEBA) 和 / 或 DGBPA 的低聚物。例如，双酚 A 的二缩水甘油醚可以具有从约 175 至约 225g/eq 的环氧当量重量 (EEW)。

[0029] 适合的增量剂具有至少两个含活性氢的基团，包括多羧酸、多元醇、多酚以及具有两个或更多个氨基氢的胺，尤其是二羧酸、二醇、二酚和二胺。适合的增量剂的特定的非限制性例子包括二酚、二醇和二酸，如以上关于形成多环氧化物所提到的那些；聚己内酯二醇，以及乙氧基化双酚 A 树脂，例如以 **MACOL®** 的商标可从 BASF Corporation 购得的那些。其它适合的增量剂没有限制地包括羧基-或胺-官能化丙烯酸类、聚酯、聚醚和环氧树脂和聚合物。其它适合的增量剂包括但不限于多胺，包括二胺如乙二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，二甲基氨基丙胺，二甲基氨基丁胺，二乙氨基丙胺，二乙氨基丁胺，二丙胺，以及哌嗪如 1-(2-氨基乙基)哌嗪，聚亚烷基多胺如三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，五亚乙基六胺，三亚丙基四胺，四亚丙基五胺，五亚丙基六胺，N, N' - 双 (3-氨基丙基) 乙二胺，N-(2-羟乙基) 丙烷-1,3-二胺，以及聚氧化亚烷基胺，如以 POLYAMIN 的商标从 BASF AG 购得的产品，或者以 JEFFAMINE 的商标从 Huntsman 购得的产品。图 1 示出了作为增量剂反应物的双酚 A (BPA)。

[0030] 可任选包含的单官能反应物包括、但不限于苯酚，烷基酚如壬基酚和十二烷基酚，其它单官能的环氧基反应性的化合物，如二甲基乙醇胺和单环氧化物类例如苯酚的缩水甘油醚，壬基酚的缩水甘油醚，或者甲酚的缩水甘油醚和二聚物脂肪酸。图 1 示出了作为单官能反应物的苯酚。

[0031] 有用的催化剂包括活化环氧乙烷环的任何催化剂，如叔胺或季铵盐（例如苄基二甲胺、二甲基氨基环己烷、三乙胺、N-甲基咪唑、四甲基溴化铵和氢氧化四丁基铵）、锡和 / 或磷络合盐（例如， $(\text{CH}_3)_3\text{SNI}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$ 、三苯基膦、乙基三苯基碘化磷、四丁基碘化磷）等。本领域中已知的是，叔胺催化剂对于某些反应物可能是优选的。图 1 示出了作为催化剂的三苯基膦 (TPP)。

[0032] 适合的溶剂包括、但不限于惰性有机溶剂例如酮，包括甲基异丁基酮和甲基戊基酮，芳香族溶剂如甲苯，二甲苯，Aromatic 100 和 Aromatic 150 以及酯类，如乙酸丁酯、乙酸正丙酯、乙酸己酯。

[0033] 再次参照图 1 中所示的特定实例，包括约 50 至约 90wt% 的双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA)， $\text{EEW} = 175$ 到 225g/eq、约 10 至约 30wt% 的双酚 A (BPA)，0 至约 20wt% 苯酚或苯酚衍生物（例如烷基酚等）（图 1 中指定为“苯酚”）和任选的 0 至约 20wt% 的适合的溶剂（如二甲苯）的液体混合物 (A) 在计量罐 2 中在从约 50°C 至约 135°C 下保持，该液体混合物 (A) 从计量罐 2 中连续加入到在约 100°C 至约 350°C（在其它具体实施方案中 160°C 到 250°C）的温度下运行的第一反应区 10 中。根据所选择的特定反应物和所需产物，调节特定的环氧当量重量、反应物的百分率和反应温度。为了制备环氧官能化反应产物，保持多环氧化物和任何单官能的环氧反应物的当量相对于链增长剂和与环氧化物反应的任何单官能反应物的当量为轻度到中度过量（例如 5-50% 当量过量）。计量罐 2 用作这些物料的供给源，并且每隔一段时间进行补充，以便允许将物料连续添加到第一反应区 10 中。约 10 至约 90wt% 的适合的催化剂如三苯基膦 (TPP) 和约 90 至约 10wt% 的适合的溶剂（如二甲

苯)的液体混合物(B)在计量罐4中在约50℃至约125℃下保持,从计量罐4中连续地被添加到第一反应区10中。液体混合物(A)和液体混合物(B)从计量罐2,4输送的速率彼此之间相对调节,使得输往第一反应区10中的反应物总进料中的催化剂(例如TPP)的浓度保持在约0.001到约1.0wt%。还控制计量罐2,4的总进料速率,使得物料在第一反应区10中的平均停留时间少于约60分钟。在其它具体实施方案中,物料在第一反应区10中的停留时间可以少于约30分钟或少于约15分钟。当启动连续制造方法以生产所需的环氧官能化产物时,调节条件(温度,平均停留时间)。

[0034] 第一反应区的反应产物(C)、具有例如约400至约600g/eq.的环氧当量重量EEW的环氧官能化树脂以与混合物(A)和(B)输送到第一反应区10中的总质量进料速率相同的质量速率从第一反应区10中连续地排出。反应产物(C)以与从第一反应区10排出的速率相同的质量速率连续地输送到在约120℃至约300℃的温度下运行的第二反应区20。在各种其它具体实施方案中,反应产物(C)可以具有从约450至约575或从约500至约550的EEW。包含约50至约100%的含有活性氢的胺或这样的胺的混合物(在图1中,用DEOA二乙醇胺表示)和0至约50%的适合溶剂的液体混合物(D)在计量罐12中在约50℃至约125℃下保持,液体混合物(D)从计量罐12连续地输送到第二反应区20。

[0035] 可被用于液体混合物(D)的其他适合的胺的例子包括、但不限于烷醇胺如二丙醇胺、二异丙醇胺、二丁醇胺、二异丁醇胺、二甘醇胺、甲基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、以下关于液体混合物(F)所述的胺等。适合的溶剂的例子包括以上对于计量罐2,4所述的那些溶剂。

[0036] 调节液体混合物(D)的输送速率,以使得取决于胺当量重量以及液体混合物(D)和产物(C)中的溶剂的量,胺的浓度被控制为产物(C)的约1到约30wt%,从而生成环氧官能化反应产物。控制第二反应区20的反应体积,使得反应区20中的平均停留时间不超过约60分钟。在各个具体实施方案中,反应区中的停留时间可以不超过约30分钟或不超过约15分钟。计量罐12每隔一段时间进行补充,以确保液体混合物(D)的连续进料速率。

[0037] 第二反应区20的反应产物(E)可以具有从约450至约1000g/eq的环氧当量重量EEW。在各个具体实施方案中,反应产物(E)可以具有从约500至约850g/eq或从约600至约700g/eq的EEW。反应产物(E)也可以具有从约275至约525g/eq的羟基当量重量HEW。在各个具体实施方案中,反应产物(E)可以具有从约325至约475g/eq或从约375至约425g/eq的HEW。反应产物(E)以与总液体混合物(D)和产物(C)输送到反应区20中的速率相同的质量进料速率从第二反应区20中连续地排出,且反应产物(E)以相同速率连续地输送到在约160℃至约300℃的温度下运行的第三反应区30中。包括约50到100wt%的含有活性氢的胺或这样的胺的混合物和0至约50wt%的适合溶剂的液体混合物(F)在计量罐22中在约50℃至约125℃下保持,从计量罐22中连续地供应给第三反应区30。调节液体混合物(F)的进料速率,以使得取决于特定的胺以及液体混合物(F)和产物(E)中的溶剂的量,胺的浓度被控制为产物(E)的约1到约10wt%。控制第三反应区30的反应体积,使得反应区30中的平均停留时间不超过约60分钟。在各个具体实施方案中,反应区30中的平均停留时间不超过约30分钟,或者不超过约15分钟。再次,这些特定当量重量、温度、百分率和其他参数适用于图1的实施例所示的特定反应物。

[0038] 可以在液体混合物(F)中(或如上所述在混合物(D)中)使用的含有活性氢的胺的适合例子包括、但不限于二甲基氨基丙胺、N,N-二乙氨基丙胺、二甲基氨基乙胺、N-氨基

乙基哌嗪、氨基丙基吗啉、四甲基二亚丙基三胺、甲胺、乙胺、二甲胺、二丁胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二甲基氨基丁胺、二乙基氨基丙胺、二乙基氨基丁胺，二丙胺，甲基丁基胺，烷醇胺如甲基乙醇胺，氨基乙基乙醇胺，氨基丙基单甲基乙醇胺，二乙醇胺，二酮亚胺（1 摩尔二亚乙基三胺和 2 摩尔甲基异丁基酮的反应产物）以及聚氧化亚烷基胺。图 1 例示了装有二甲基氨基丙胺 DMAPA 的计量罐 22。适合的溶剂的例子包括、但不限于以上对于计量罐 2, 4 所提到的所有溶剂。

[0039] 反应区 30 的反应产物 (G) 具有约 125 至约 500g/eq 的羟基当量重量 HEW。在许多其它实例中，反应产物 (G) 具有从约 175 至约 325g/eq 或从约 225 至约 275g/eq 的羟基当量重量 HEW。反应产物 (G) 按照与液体混合物 (F) 和产物 (E) 的总质量进料速率相同的质量输送速率从第三反应区 30 连续地排出。再次，这些特定当量重量也适用于图 1 的实施例中所示的特定反应物。

[0040] 任选地，该方法包括从产物 (G) 蒸发出溶剂和 / 或未反应的物料和 / 或副产物的步骤。在该具体实施方案中，如图 1 所示，产物 (G) 按照与其从反应区 30 排出的速率相同的速率连续地输送到在约 160°C 至约 300°C 的温度下运行的蒸发区 40，其中，溶剂、任何未反应的物料（例如，胺或苯酚之一）或低沸点副产物与产物 (G) 分离，并且任选地再循环到适当的计量罐中。全部或仅仅一部分溶剂、任何未反应的物料或任何副产物可在该蒸发区中除去。在一个具体实施方案中，全部挥发性物料在该蒸发区中除去。在图 1 的特定实例中，将主要的溶剂和可能少量的胺与产物 G 分离。适用于蒸发区的设备的非限制性实例包括薄膜蒸发器、落条式 (falling strand) 蒸发器、短路径蒸发器、转膜蒸发器、降膜蒸发器、闪蒸罐、多阶段蒸发器、冷凝器、以及用于将一种或多种冷凝液体返回到适当的进料罐的泵。任选地，该设备可以包括允许通过蒸馏来分离的分离区。

[0041] 图 1 示出了产生产物 (H) 并与回收单元 42（例如冷凝器和泵）连通，从而将回收的物料返回到适当的一个或多个计量罐的蒸发区。（如果省略任选的蒸发步骤和任选的蒸发区 40，产物 (H) 与产物 (G) 无变化。）图 1 例如示出了物料从回收单元 42 返回到 DEOA、DMAPA 和溶剂供给源并从这些供给源返回到计量罐 12、22 的过程。在其它具体实施方案中，物料可以返回到计量罐 2 或计量罐 4，或者返回到输送到计量罐 2 或计量罐 4 的供给源。离开蒸发区 40 的产物 (H) 按照与产物 (G) 进入蒸发区的相同速率连续地除去，并且产物 (H) 以相同速率连续地输送到冷却区 50。在冷却区 50 中，产物 (H) 的温度降低，例如从产物 (H) 离开反应区 30 的温度降低到约 180°C 至约 50°C 的温度。产物 (H) 可以从冷却区排出，并在独立的方法中加工，或者产物 (H) 可以在连续方法的其他任选步骤中加工，如图 1 所示，从而产生电涂乳液。

[0042] 接着，目前冷却到约 180°C 至约 50°C 的产物 (H) 按照与其从冷却区 50 排出的速率基本上相同的质量输送速率连续地输送到混合区 60。包括至少一种交联剂的液体混合物 (J) 在计量罐 52 中保持例如在约 25°C 至约 100°C 下，从计量罐 52 连续地输送到混合区 60，例如以产物 (H) 输送到混合区 60 的质量进料速率的约 25% 到约 75% 的质量进料速率，从而产生电涂基料。该混合区设备可以选自单螺杆或双螺杆挤出机，静态混合器，转筒混合机，捏合机，具有静态混合元件的管，螺旋混合机等。控制混合区 60 的体积，使得平均停留时间不超过约 20 分钟。如果需要，控制温度（例如用夹套或内部盘管），从而在混合区 60 中的停留时间内防止任何过早交联。在各个具体实施方案中，控制混合区 60 的体积，使得在

混合区 60 中的平均停留时间不超过约 10 分钟,或者不超过约 5 分钟。适合的交联剂的实例包括但不限于封闭多异氰酸酯。芳族、脂族或环脂族多异氰酸酯的实例包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI),2,4- 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI),对-苯撑二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,异氟尔酮二异氰酸酯,苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的混合物,多亚甲基多苯基异氰酸酯,2-异氰酸基丙基环己基异氰酸酯,二环己基甲烷 2,4'-二异氰酸酯,1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷,由二聚脂肪酸衍生的二异氰酸酯,例如以 DDI 1410 的商品名由 Henkel 出售的产品,1,8-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基辛烷,1,7-二异氰酸基-4-异氰酸基-甲基庚烷或 1-异氰酸基-2-(3-异氰酸基丙基)-环己烷,以及高级多异氰酸酯例如三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯,或者这些多异氰酸酯的混合物。适合的多异氰酸酯也包括由含有异氰脲酸酯,缩二脲,脲基甲酸酯,亚氨基噁二嗪二酮,氨基甲酸酯,脲或脲二酮基团的上述多异氰酸酯衍生的多异氰酸酯。含有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯例如通过使一些异氰酸酯基与多元醇如三羟甲基丙烷、新戊二醇和甘油反应来获得。该异氰酸酯基与封闭剂反应。适合的封闭剂的实例包括苯酚、甲酚、二甲苯酚、 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺、丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、异丁醇、叔丁醇、丁醇、二醇单醚如乙二醇单醚或丙二醇单醚、酰胺(例如 N-乙酰苯胺)、酰亚胺(例如琥珀酰亚胺)、胺类(例如二苯胺)、咪唑、脲、亚乙基脲、2-噁唑烷酮、乙撑亚胺、脲(例如甲基乙基脲脲)等。可以在这时或以后的时间引入用于涂膜固化反应的催化剂。

[0043] 产物 (K) (电涂基料) 连续地从混合区 60 排出,并且可以储存或者在独立的方法中使用,或者它可以在连续方法的连续步骤中分散在水性介质中,如图 1 所示。在一个具体实施方案中,全部挥发性物料(溶剂等)在蒸发区 40 中从产物 (G) 除去,在产物 (K) 的制备中不添加溶剂,且产物 (K) 是非挥发性的产物,并且在此时排出。排出的产物 (K) 被冷却,例如在冷却带上,然后一旦固化,破碎为碎片或者造粒。该碎片或粒状电涂基料然后通过任选(但优选)首先研磨为精细粒度,然后将该电涂基料添加到装有水、用于胺官能化环氧树脂成盐的酸和任选的助溶剂、增塑剂和其他所需添加剂的掺混罐中来分散。用于制备用于分散的固体电涂基料并用于分散固体电涂基料的更多细节在 Tazzia 的美国专利申请出版物 No. US 2007/0270526A1 中被公开,并作为参照并入到此处。

[0044] 任选地,增塑剂或溶剂或二者可以与交联剂一起添加,只要产物 (K) 没有在混合区 60 之后立即排出,或者可以在附加混合区(未示出)中添加。在分散过程中用酸例如磷酸,丙酸,乙酸,乳酸,柠檬酸,硝酸或氨基磺酸使环氧树脂的胺基成盐。该成盐的酸可以与分散水在计量罐 62 中混合,从计量罐 62 将其输送到分散区 70 中。该酸以足以中和充足量的主要树脂的胺基,以便赋予树脂以水分散性的量使用。该树脂可完全地中和;然而,部分中和通常足以赋予所需的水分散性。所谓“部分中和”是指树脂上的至少一个、但不足全部的可成盐的基团被中和。所谓树脂至少部分地中和是指树脂上的至少一个可成盐的基团被中和,并且多达全部的这种基团可以被中和。为特定树脂提供必要的水分散性所需的中和度将取决于其化学组成、分子量和其他此类因素,并且可以容易地由本领域技术人员通过直接的实验来确定。

[0045] 继续图 1,计量罐 62 中的去离子水和成盐的酸的混合物与产物 (K) 一起输送到分散区 70 中,从而形成电涂乳液。分散区 70 中产生的分散体中的电涂基料的量可以在分

散区 70 中形成的乳液的约 10 至约 70wt%。有助于聚结和稳定性的少量更高沸点的助溶剂如乙二醇醚和乙二醇醚酯和 / 或增塑剂也可以在计量罐 62 中包含。聚结溶剂的非限制性实例包括醇、乙二醇醚、多元醇和酮。具体的聚结溶剂包括乙二醇的单丁基醚和单己基醚,丙二醇的苯基醚,乙二醇的单烷基醚,例如乙二醇或丙二醇的单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚和单丁基醚;乙二醇或丙二醇的二烷基醚如乙二醇二甲醚和丙二醇二甲醚;丁基卡必醇;双丙酮醇。增塑剂的非限制性实例包括壬基酚、双酚 A、甲酚或其它这种物料的环氧乙烷或环氧丙烷加合物,或基于环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的聚二醇。聚结溶剂的量不是关键性的,通常是约 0 到 15wt%,优选约 0.5 到 5wt%,以树脂固体的总重量为基准计。增塑剂能够以至多 15wt%树脂固体的水平使用。

[0046] 电涂乳液 (K) 然后用于制备电涂涂料组合物 (或浴)。该电涂浴通常包括作为颜料糊剂的一部分单独添加的一种或多种颜料,以及任何其他所需的物料,例如聚结助剂、消泡助剂以及其他可以在树脂乳化之前或之后添加的添加剂。用于电涂底漆的普通颜料包括二氧化钛,氧化铁,炭黑,硅酸铝,沉淀硫酸钡,磷钼酸铝,铬酸锶,碱性硅酸铅或铬酸铅。该颜料可以使用研磨树脂或颜料分散剂来分散。电涂浴中的颜料与树脂的重量比能够是重要的,且应该优选低于 50 : 100,更优选低于 40 : 100,通常约 10-30 : 100。已发现更高的颜料与树脂固体重量比不利地影响聚结和流动。通常,该该颜料是浴中的非挥发性物料的 10-40wt%。优选,该颜料是浴中的非挥发性物料的 15 到 30wt%。可以包括通常用于电涂底漆的任何颜料和填料。通常包括增量剂如粘土和抗腐蚀颜料。

[0047] 该电沉积涂料组合物可以含有任选的成分如染料、流动控制剂、增塑剂、催化剂、润湿剂、表面活性剂、紫外线吸收剂、HALS 化合物、抗氧化剂、消泡剂等。表面活性剂和润湿剂的实例包括烷基咪唑啉,例如作为 AMINE C®可从 Ciba-Geigy Industrial Chemicals 获得的产品,炔醇,例如以 SURFYNOL®的商品名从 Air Products and Chemicals 获得的产品。

[0048] 固化促进剂如锡催化剂可用于涂料组合物。典型的实例没有限制地是锡和铋化合物,包括二月桂酸二丁锡、氧化二丁基锡和辛酸铋。当使用时,催化剂典型地以约 0.05 到 2wt%锡的量存在,以总树脂固体的重量为基准计。

[0049] 任何这些附加物料可以在连续生产方法期间或之后的适当时间添加。

[0050] 现在参照图 2,在另一个具体实施方案中,具有胺官能团的环氧树脂使用具有两个反应区的装置制造。计量罐 2,4 再次用作连续输送用于开环环氧聚合反应的反应物和催化剂的供给源。与图 1 相似,图 2 例示了双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA)、双酚 A (BPA)、苯酚和装载到计量罐 2 中的溶剂以及装载到计量罐 4 中的催化剂和溶剂;再次,可以使用不同的多环氧化物、增量剂、任选的单体反应物、任选的溶剂或催化剂。与图 1 的情况一样,所述反应物可以在两个计量罐之间不同地分配,或者装载到附加计量罐中。如图 1 所示,为了容易计量,该催化剂可以用溶剂稀释。在某些具体实施方案中,碱性足以催化开环聚合的胺被包括在反应物中。在某些具体实施方案中,可能理想的是,溶剂与多环氧化物、增量剂或其它反应物一起包括。在图 2 中,计量罐 2,4 的内容物输送到第一反应区 10 中,它可以包括与图 1 的反应区 10 相同的设备。参照图 1 如上所述可以使用液体混合物 (A) 和 (B) 的实例重量、实例温度和实例进料速率。

[0051] 再次,第一反应区的反应产物 (C),即环氧官能化树脂,按照与混合物 (A) 和 (B) 输

送到第一反应区 10 中的总质量进料速率相同的质量速率从第一反应区 10 中连续地排出。反应产物 (C) 以与从第一反应区 10 排出的速率相同的质量速率连续地输送到第二反应区 20。反应产物 (C) 的环氧当量重量和反应区 20 温度例如可以是以上关于图 1 所提到的那些。在图 2 中,然而,不同于图 1,所有的胺反应物(再次,以二乙醇胺、DEOA 和二甲基氨基丙胺 DMAPA 为代表)任选与溶剂一起装载到计量罐 12 中。计量罐 12 中的胺或胺的混合物可以保持在约 50°C 至约 125°C。例如,计量罐 12 的内容物可以是约 50 至约 100% 的含有活性氢的胺和 0 至约 50% 的适合的溶剂。混合物 (D2) 和产物 (C) 的反应产物是胺官能化环氧树脂。反应区 20 中的平均停留时间、温度以及溶剂的实例可以使用图 1 中所提到的那些。计量罐 12 每隔一段时间进行补充,以确保液体混合物 (D) 的连续进料速率。

[0052] 反应区 20 的反应产物 (G) 具有约 125 至约 500g/eq 的羟基当量重量 HEW。在许多其它实例中,反应产物 (G) 具有从约 175 至约 325g/eq 或从约 225 至约 275g/eq 的羟基当量重量 HEW。反应产物 (G) 按照与混合物 (D2) 和产物 (C) 的总质量进料速率相同的质量进料速率从反应区 20 连续地排出。再次,这些特定当量重量也适用于图 2 的实施例中所示的特定反应物。从这一点考虑,连续方法以对于图 1 所述的相同方式继续。

[0053] 现在参照图 3,在另一个具体实施方案中,具有胺官能团的环氧树脂使用具有一个反应区的装置制造。该具体实施方案与图 2 的具体实施方案的不同之处在于具有活性氢的胺的混合物 (D3) 与混合物 (A) 和混合物 (B) 一起连续地输送到反应区 10 中。从反应区 10 排出的产物 (G) 是胺官能化环氧树脂。从这一点考虑,连续方法以对于图 1 所述的相同方式继续。

[0054] 具有胺官能团的环氧树脂的连续制造还可以在不包含多环氧化物的开环聚合的催化剂的情况下,通过将第一反应区 10 中的温度升高到开环聚合不用催化剂就能进行的温度来进行。例如,当第一反应区的温度为约 200°C 至约 350°C 时,这可以用图 1-3 中所示的反应物完成。因此,在一个具体实施方案中,制造具有胺官能团的环氧树脂的方法根据以上对于图 1 所述的方法来进行,只是不将催化剂添加到第一反应区中,且第一反应区中的温度是约 200°C 至约 350°C。计量罐 4 从用于进行该方法的具体实施方案的装置中省略。类似地,在另一个具体实施方案中,制造具有胺官能团的环氧树脂的方法根据以上对于图 2 所述的方法来进行,只是不将催化剂添加到第一反应区中,且第一反应区中的温度是约 200°C 至约 350°C。再次,计量罐 4 从用于进行该方法的具体实施方案的装置中省略。在第三个变型中,制造具有胺官能团的环氧树脂的方法根据以上对于图 3 所述的方法来进行,只是不将催化剂添加到第一反应区中,且第一反应区中的温度是约 200°C 至约 350°C。再一次,计量罐 4 从用于进行该方法的具体实施方案的装置中省略。

[0055] 具有胺官能团的环氧树脂的连续制造还可以通过在第一反应器中引入含有足够量的碱度足以催化环氧化物开环聚合的胺基的物料来进行,其中该物料具有与第一反应器中的一种或多种反应物反应的官能团。作为非限制性例子,该物料可以选自具有与环氧树脂的环氧基反应的叔胺基团和仲胺或伯胺基团的胺。在图 4 所示的实施例中,省略三苯基膦催化剂和计量罐 4,其中 DMAPA 的叔胺用作开环聚合用催化剂。设备、反应条件、反应物和反应物的量如前所述。结合图 1 和 2 所述的方法可以类似地改变,以省略三苯基膦催化剂,而是通过计量罐 4 添加催化量的来自混合物 (D) 和 / 或混合物 (F) 或者来自混合物 (D2) 的胺反应物之一,因此减少了加入到后续反应区中的胺的量。在其它具体实施方案中,结合

图 1 和 2 描述的方法可以类似地改变,以省略三苯基膦催化剂,而是通过计量罐 4 添加催化量的具有叔胺基团和此外具有一个或多个环氧基团或一个或多个环氧反应性基团的反应物之一。

[0056] 图 5 和 6 说明了用于加工离开最后一个反应区之后的环氧树脂产物 (G) 或者离开任选的蒸发区之后的环氧树脂产物 (H) 的其他具体实施方案。首先参考图 5,环氧树脂产物进入其中它被冷却的第一混合区 50。计量罐 42 中的溶剂和增塑剂的混合物以恒定速率添加到混合区 50 中,以便与环氧树脂产物合并,形成环氧树脂混合物。该混合物然后进入混合区 60,其中交联剂从计量罐 52 引入,以产生电涂基料。该电涂基料然后进入分散区 70,在分散区 70 中,引入酸和去离子水的混合物,以制备电涂基料的水乳液。然后可以任选地通过计量罐 72 在混合区 80 中添加各种添加剂。该电涂乳液然后可以进行过滤,以便用于制备电涂涂料组合物。

[0057] 图 6 说明了制备电涂基料的类似方法,包括首先将溶剂和增塑剂从计量罐 42 添加到混合与冷却区 50 中的环氧树脂中,然后通过计量罐 52 在混合区 60 中添加交联剂。接着,然而,电涂基料以恒定流速顺序地输送到多个掺混罐 70 的第一个中,在该第一个掺混罐中预先从计量罐 62 加入了去离子水以及从计量罐 64 加入了酸和添加剂。当已经将足够量的电涂基料加入到一个掺混罐中,以制备所需树脂(固体)含量的电涂乳液,然后开始将离开混合区 60 的电涂基料输送到已经预先装载了水、酸和添加剂的第二掺混罐 70 中。同时,来自第一掺混罐 70 的成品电涂乳液用过滤器 80 过滤,再转移到储存处。第一掺混罐然后再次预装载去离子水、酸和添加剂。具有足够数量的掺混罐,使得一旦在一个掺混罐中制成乳液,另一个掺混罐预装载,并准备用于引入电涂基料,使得连续生产方法不间断地持续。

[0058] 电涂乳液然后用于制备如上所述的电涂涂料组合物或浴。

[0059] 该电涂浴通常具有 800 微欧姆到 6000 微欧姆的电导率。当导电性太低时,难以获得具有所需厚度和所需性质的薄膜。另一方面,如果组合物导电性太高,可以产生诸如基材或反电极在浴中溶解、不均匀的薄膜厚度、薄膜断裂、或薄膜耐腐蚀性弱或水渍之类的问题。

[0060] 将涂料组合物电沉积到基材上,然后固化,从而形成涂层制品。该电沉积涂料组合物可施涂到任何导电性基材上,例如钢、铜、铝或其它金属或金属合金,优选具有 10 到 35 μm 的干膜厚度。涂有本发明组合物的制品可以是金属汽车部件或车身。在施涂之后,从浴中取出涂层制品,用去离子水漂洗。涂层可以在适当的条件下固化,例如通过在约 275° F 到约 375° F (约 135°C 至约 190°C) 下烘焙约 15 分钟到约 60 分钟。

[0061] 在电沉积之后,施涂的涂层通常在如果使用的其他涂层施涂之前进行固化。当电涂层在汽车应用中用作底漆时,一个或多个附加涂层例如头二道混合底漆(primer-surfacer)、彩色涂层和任选的透明涂层可以在电涂层上施涂。该彩色涂层可以是面涂层瓷漆。在汽车工业中,彩色涂层常常是用透明涂层罩涂的底涂层。头二道混合底漆和面涂层瓷漆或底涂层和透明涂层复合面漆可以是水性或溶剂型的。涂料可以按照本领域已知的许多不同方式来配制和施涂。例如,所使用的树脂可以是丙烯酸类树脂、聚氨酯或聚酯。典型的面涂层之际在转让给 BASF Corporation 的许多专利中有描述,其提供了适合的商业产品。

[0062] 该说明仅仅是示例性的,因此,不偏离本公开的主旨的变型是本发明的一部分。变

型不被认为偏离本发明的主旨和范围。

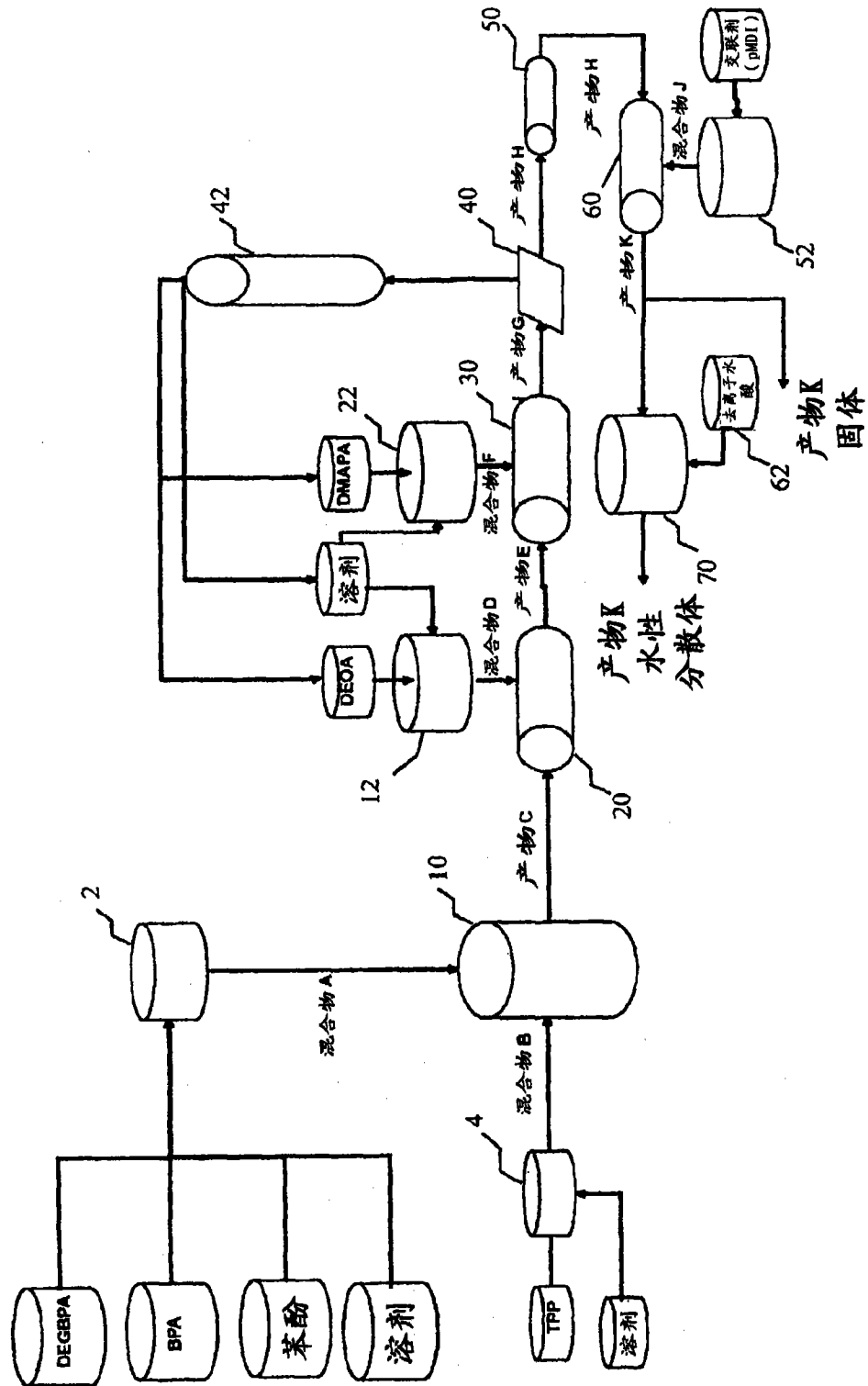


图 1

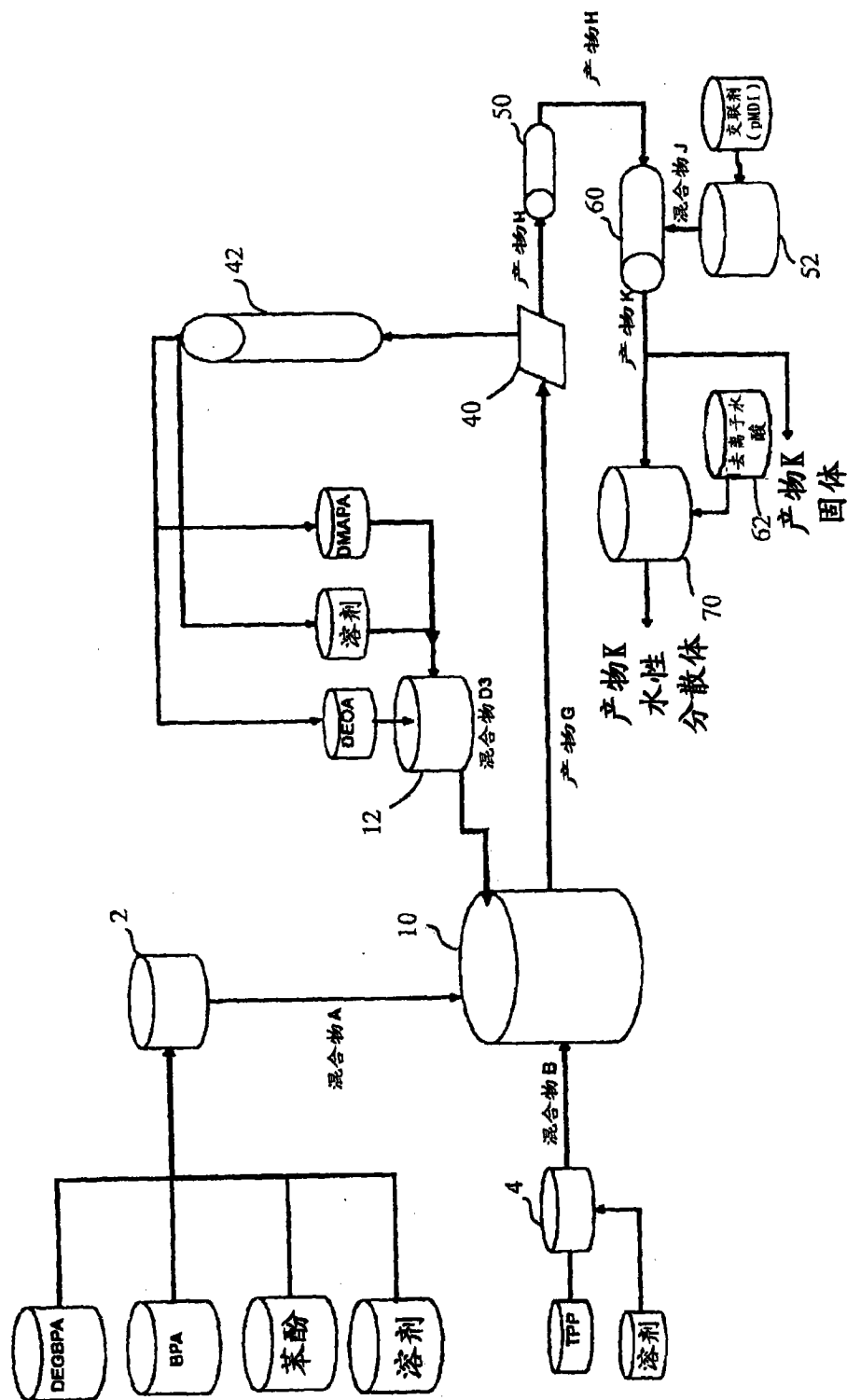


图 3

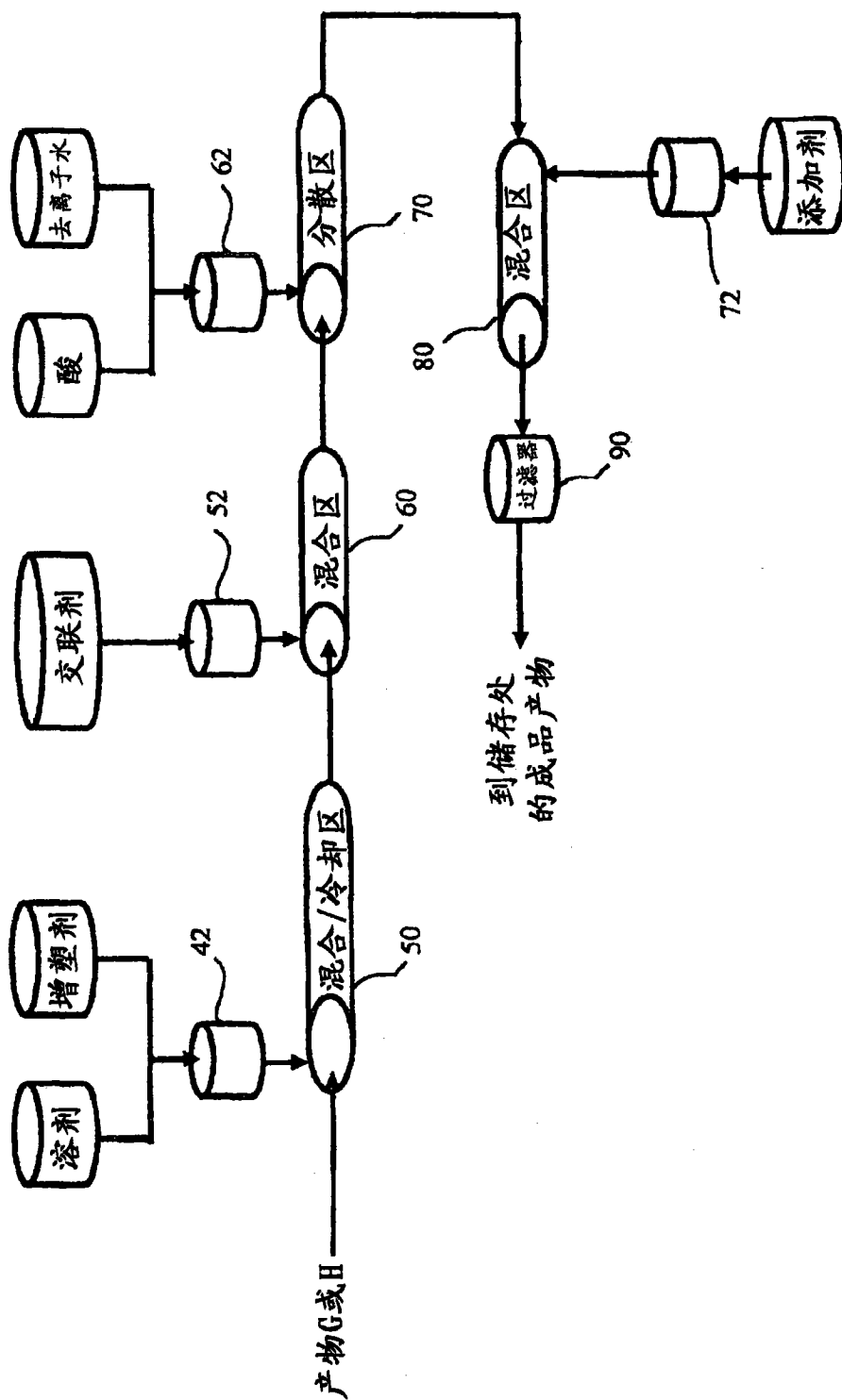


图 5

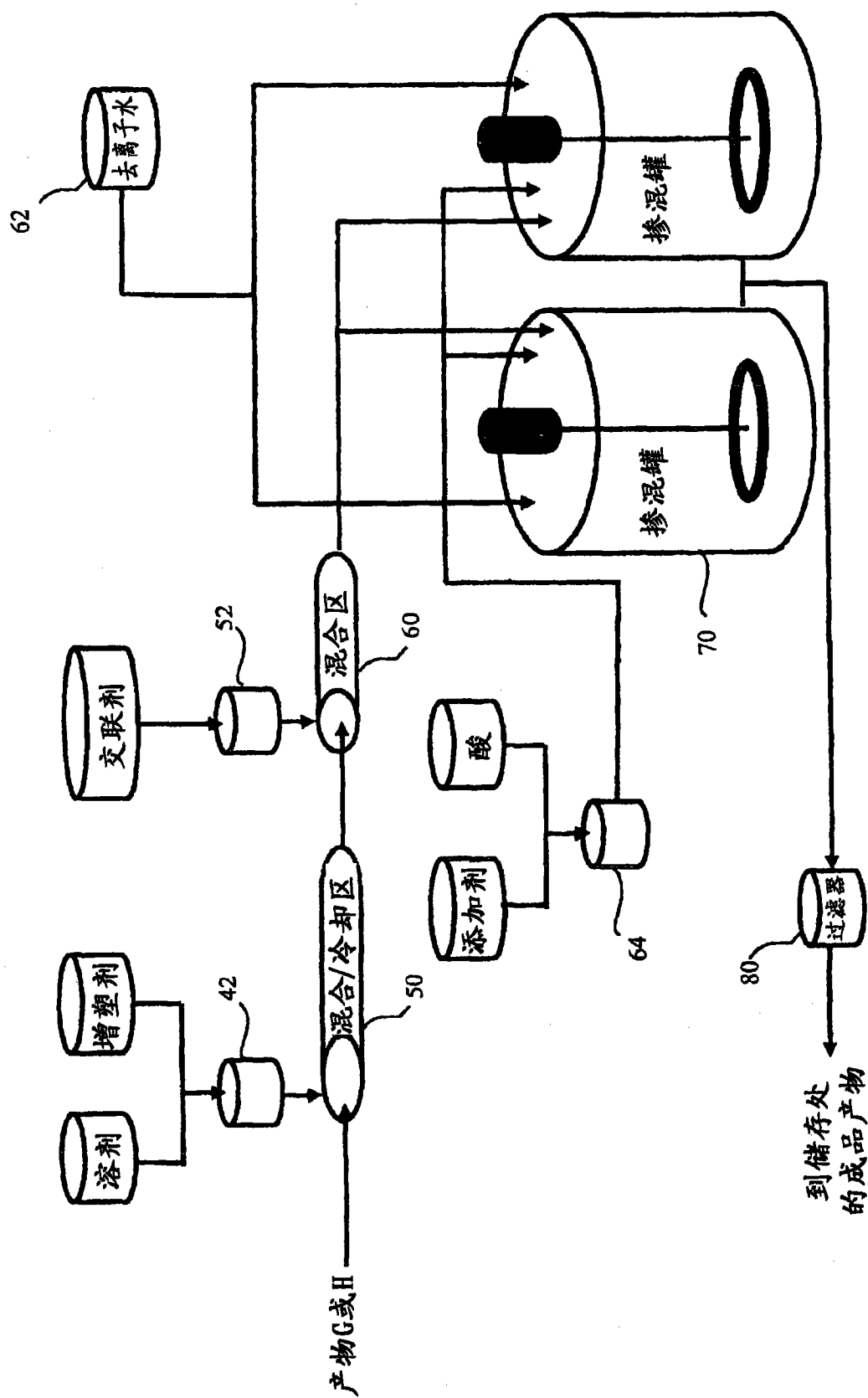


图 6