

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09D163/00

B05D 7/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97180307.2

[43]公开日 1999年12月29日

[11]公开号 CN 1239981A

[22]申请日 97.12.2 [21]申请号 97180307.2

[30]优先权

[32]96.12.4 [33]DE [31]19650157.1

[86]国际申请 PCT/EP97/06736 97.12.2

[87]国际公布 WO98/24857 德 98.6.11

[85]进入国家阶段日期 99.6.3

[71]申请人 巴斯福涂料股份公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 E·韦格纳 U·克劳森-默林

K-H·格罗斯布林克豪斯 L·詹德尔

W·布雷姆瑟 G·威尔克

D·德里施尔 R·伯斯廷豪斯

G·奥特

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 基底、尤其是金属基底的镀层方法

[57]摘要

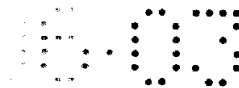
本发明涉及基底、尤其是金属基底的镀层方法，即通过清洁基底表面，任选涂布一种无机或有机预处理剂，并涂布一基础层，通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹涂布一覆盖漆层，其中漆料含有胺改性的环氧树脂和一种适合于交联的交联剂。

ISSN 1008-4274

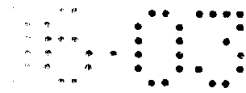


权利要求书

1. 基底、尤其是金属基底的镀层方法，它通过清洁基底表面，任选涂布一种无机或有机预处理剂，并涂布一基础层，通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹涂布一覆盖漆层，其特征为，基础层含有胺改性的环氧树脂。
2. 按照权利要求 1 的方法，其特征为，该胺改性的环氧树脂为
 - A) 任选改性的环氧树脂，
 - B) 伯胺和/或仲胺和其盐和/或叔胺的盐，和任选
 - C) 聚醇化合物、聚羧酸、聚胺或聚硫化物所形成的反应产物。
3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征为，基础层为有机的或含水的稀释了的形式。
4. 按照权利要求 3 的方法，其特征为，胺改性的环氧树脂为由单酚或硫醇化合物改性产生的环氧树脂、胺、以及任选二醇和/或二羧酸的反应产物。
5. 用单层或多层镀层了的基底、优选金属基底，其制备方法是，将金属表面清洁，任选涂布一种无机或有机预处理剂，涂布一基础层，必要时通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹涂布一层或多层覆盖漆层，接着焙烧层面，和任选在漆膜上涂布一层可揭下的薄膜，其特征为，在基础层上的至少一层漆层中含有胺改性的环氧树脂。
6. 按照权利要求 5 的涂层了的基底，其特征为，该胺改性的环氧树脂为
 - A) 任选改性的环氧树脂，
 - B) 伯胺和/或仲胺和其盐和/或叔胺的盐，和任选
 - C) 聚醇化合物、聚羧酸、聚胺或聚硫化物所形成的反应产物。
7. 按照权利要求 5 的涂层了的基底，其特征为，基础层含有以有机



- 的或含水的稀释形式存在的合成树脂。
8. 按照权利要求 7 的涂层了的基底, 其特征为, 胺改性的环氧树脂为由单酚或硫醇化合物改性产生的环氧树脂、胺、以及任选二醇和/或二羧酸的反应产物。
 9. 按照权利要求 8 的涂层了的基底, 其特征为, 通过转化
 - a) 一种二环氧化合物, 或一种环氧当量重量在 2000 以下的二环氧化合物的混合物, 与
 - b) 一种在所给定的反应条件下, 相对于环氧基团起单官能反应的、含有一个苯酚基团或硫醇基的化合物, 或者一种这些化合物的混合物,可以制备成分 A, 其中成分 (a) 和 (b) 以 10:1-1:1、优选 4:1-1.5:1 的分子比例应用, 在 100-190℃ 的温度下、任选在一种催化剂存在的条件下, 进行成分 (a) 和成分 (b) 的转化反应。
 10. 按照权利要求 5-9 之一的涂层了的基底的应用, 用于制备建筑材料附件、家具、仪器表壳、汽车车身、家用器具和灯具外壳。



说 明 书

基底、尤其是金属基底的镀层方法

本发明涉及基底、尤其是金属基底的镀层方法。

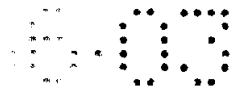
许多现今仍常用的、表面经过贵金属化的金属条带和薄板的制备方法在本世纪初即已发明。30年代在欧洲大量出现了采用宽条带的电解镀锌法(白色薄板)和(FVZ)火烧镀锌法。1959年第一台火烧镀锌装置投入使用,自此以来,在德国日益增加了表面经过精练的精致金属薄板的供应量,随即出现了标准产品以及70年代和80年代的许多其它变通产品。

在最近几年,金属薄板加工工业越来越多地应用了带有金属表面覆层和/或有机镀层的这样一些平面产品。在设备制造技术上、在材料领域内和加工方法上的进步,更有利于将单个的贵金属化过程转移在预先贵金属化过的金属薄板上,或者将二者结合。对原料提出的愈加复杂的要求促使将载体工材钢的优点,例如坚固性、可塑性和焊接适应性与特定的新特性例如抗腐蚀性和装饰性外观相结合。

借助于这种方法(所谓的盘管镀层)镀层的金属薄板的应用范围非常广泛多样。在室内建筑领域中,镀层金属薄板还可应用于墙壁、家具、灯具和家电产品。此外在运输工具制造业中,应用品种更加繁多。许多的载重汽车构造材料和汽车构件材料是由镀层过的材料制备的。汽车拖房和住房汽车的构造材料几乎无一例外地由镀层金属薄板制造。

由于上述应用范围,因而对镀层金属薄板产生了大量的多种要求。尤其是要求在具备很大的柔韧性和可塑性的同时,必须兼备优异的镀层黏附性。当镀层的材料必须弯曲成很小的半径时,例如在制备汽车车身时,这一点尤为必要。

同时,所提供的工材必须适于一些最高要求:厚度、颜色、表面情况和负荷下的特性。即使在弯曲以及切割时,也必须保持住这些特性。



可应用于这种所谓的盘管镀层的镀层材料，例如已经由美国专利 4 692 382 和 4 692 383 已知。在此涉及在异氰酸酯和磷酸化的聚环氧化物基础上的混合物。在上述要求的特性方面，这些镀层尚不够十分满意。尤其是在切割时和边角处理时出现表面下部迁移的情况下如此。同样地还总是存在黏附问题。

本发明的一般说明

本发明的目的是，发明一种将基底、优选金属基底镀层的方法，它通过清洁基底表面，必要时涂布一种无机或有机预处理剂，涂布一基础层，必要时通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹来涂布一覆盖漆层，接着焙烧。借此方法，不出现上述缺点。

通过作基础层镀层，令人惊异地达到了本发明目的，其特点是，这些基础层含有一种胺改性的环氧树脂。

本发明此外还涉及用单层或多层镀层的基底、优选金属基底，其制备方法是，将金属表面清洁，必要时涂布一种无机或有机预处理剂，涂布一基础层，通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹涂布一覆盖漆层，接着焙烧涂层，和必要时在漆膜上涂布一层可揭下的薄膜。

通过本发明所能达到的优点主要是，按照本发明的基础层没有或仅仅略有表面损伤，不出现黏附问题。本发明基础层令人惊异地具有优异的抗污染能力，也即，即使存在引起表面损伤的物质，焙烧后的层仍然保持良好的表面特性。

还有一个优点是，按照本发明镀层了的基底具有更高的和更加均匀的质量，在可塑性、耐久性、耐化学物质的能力、抗腐蚀性和耐气候变化性等方面具有突出的优点。这种镀层了的材料因此尤其适合于要求以较小的半径弯曲的应用领域。因此该镀层了的材料能特别良好地应用于制备汽车车身。镀层的柔韧性和黏附性也很优异。此外该镀层还能适应对基础层厚度、颜色、表面情况和负荷下的特性等方面提出的要求。特别优越的是，具有针对切割时和边角处理时的表面下部



迁移的抵抗能力。

基底

基于应用的多样性，可以应用各种各样的载体材料作为盘管镀层的基底。作为首要的选择标准，必须考虑以后的机械性加工步骤。在倒棱、弯曲、深拽（Tiefziehen）时要求一定的质量和坚固性，这是相应的钢合金或铝合金所必须能够保障的。作为另一选择条件，重要的则是以后的应用领域。

大多将基底，尤其是当为金属基底时作预处理。作为处理剂，可以考虑专业人员所熟知的所有无机和有机产品。例如在基底上涂布磷酸盐层。不受腐蚀侵蚀的钢产品可以不需要通过盘管镀层步骤进一步贵金属化，而是直接加工。在较高湿度和气候负荷的情况下，应用电解镀锌或火烧镀锌了的材料。在这些贵金属化步骤中，也要根据应用目的的不同，产生各种不同的质量标准。除钢以外，铝也是一种重要的载体工材。

在金属表面，锌和铝及其合金起着特别重要的作用。欧洲标准中，单字母或双字母符号为：Z表示锌（Zn）、A表示铝（Al）、N表示镍（Ni）、S表示硅（Si）、E表示电解、和OC表示“有机镀层的”。合金覆层由于其性能而显示出其意义。除通常的镀锌以外，富铝的变通电镀和电镀铝（Galvalume）也起着重要作用。

重要的镀层方法有：

1. 熔化浸泡法，即将条带浸入熔化的覆层金属中（可应用于较低熔点的金属）。在此，在保护气体气氛下条带由火炉直接进入根据不同金属在 rd. 420 和 660℃ 之间的热熔液中。之后紧接着从上升的条带上吹去过剩的金属，以便在二个面上调节所需要的涂层，控制表面形成和冷却。少量添加 0.2%rd. 铝，可以限制在钢和锌涂层的界面上形成合金。在火烧镀铝的精制薄板的富铝覆层上添加硅也可以产生类似的作用。此外，以前常用的少量含铝（0.1%rd.）方法，



由于在火烧镀锌薄板上产生已知的大锌花，已经极大程度地减少使用，甚至完全无铅。

在 520℃ 下将新鲜镀锌条带进行热后处理，可以实施镀锌层扩散处理，在此过程中，纯锌涂层完全转化成锌-铁-合金（相当于 δ 相 = FeZn_7 ）而带有磨沙灰色的外观。有时通过刷子可使二个条带面的一面无纯锌涂层；这种生产方法，即一种几乎单面火烧镀锌的变通方法，被称为单面镀（Monogal），已经是已知的。

电镀涂层的组成成分类似于锌-铝-系统中的低共熔合金的。混合金属为 0.05%rd. 铈/镧。

2. 大多在硫酸盐中由水溶性溶液进行的电解离析涂层，按照法拉第定律进行。在此过程中，条带以水平方向、垂直方向或较少以辐射方向经过可溶性或不溶性阳极。各面上各种不同的涂层或单面上的离析过程均如此进行。在锌镍合金镀锌时，这样调节电解质参数，使之保持所希望的组成。

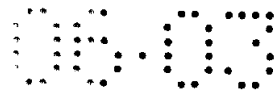
正如所见，可以按照二种方法将锌涂层。涂层结构和几种方法所产生的使用特性却是不相同的。

所有贵金属化方法的共同之处是，其制作过程包括预处理条带表面，例如通过去脂肪和形成化学转化层面，例如磷酸盐化等，以及（在条带涂层时）自身的贵金属化和后处理。如此，可以将（合金-）镀锌了的条带进行选择性地涂油、化学后处理或有机封盖。

基础层

在必要时按照所说明的方法贵金属化过的基底上，按照本发明方法涂布一个基础层，优选层厚为 5-10 μm 。在初步干燥过程后可以进行漆覆盖，漆层干燥后一般具有约 20 μm 的厚度。为了防止机械性损伤，可以在其表面用一种暂时性的保护薄膜在热状态下部分粘贴遮盖。与正面相平行地，将背面同时涂漆，使之也涂布上合适的保护膜。

基础层的作用是，在涂布一个薄层以后，一方面产生非常良好的



对基底的黏着力，另一方面保证对下一覆盖漆层的中间黏着力。该黏着特性的合适组合保证了最终形成的使用产品和涂漆完成后材料的抗腐蚀性。对于各种不同的应用领域，相应地应用各种不同的基础层。经典的基础层以高分子的、饱和的聚酯树脂为基础，为了加强黏着性和抗腐蚀性，将后者与活性抗腐蚀保护颜料相结合。

为了适于各种不同的应用，还需要各种不同的基础层质量。用于建筑领域时，例如要求中等度的可塑性、良好的至优异的表面硬度，和用于外部结构时，则要求突出的抗腐蚀性和抗气候变化的稳定性。近期还有人尝试采用预先涂层的薄板制造汽车车身，为此同样地必须达到上述要求。通过含有胺改性的环氧树脂的基础层，令人惊异地达到了这些要求。

胺改性的环氧树脂自身以及异体交联的胺改性的环氧树脂均是已知的。优选异体交联的胺改性的环氧树脂。优选按照本发明联合应用环氧-胺-加合物与被保护的聚异氰酸酯。

胺改性的环氧树脂是指由

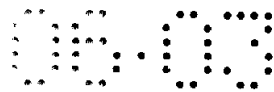
- A) 必要时改性的环氧树脂，
 - B) 伯胺和/或仲胺和其盐和/或叔胺的盐，和任选
 - C) 聚醇化合物、聚羧酸、聚胺或聚硫化物
- 所形成的阳离子反应产物。

环氧树脂是指分子中含有二个或更多环氧基团的化合物。

为了制备胺改性的环氧树脂，作为成分(A)合适的有，所有分子中含有二个或更多环氧基团的化合物。优选这样一些化合物，即其分子中含有二个环氧基团和一个相对较低分子重量的、最高 750，优选 400-500 的化合物。

特别优选的(A)成分为这样一些化合物，它们可以通过将

- a) 一种二环氧化合物，或二环氧化合物与一种环氧当量重量在 2000 以下的二环氧化合物的混合物，与
- b) 一种在所给定的反应条件下，相对于环氧基团呈单官能反应性的、含有一个苯酚基团或硫羟基的化合物，或者这些化合物的一种混



合物，

转化获得，其中成分(a)和(b)以 10:1-1:1、优选 4:1-1.5:1 的分子比例应用，在 100-190℃ 的温度下，任选在一种催化剂存在的条件下，进行成分(a)和成分(b)的转化反应(参见 DE-OS-35 18 770)。

其它特别优选的(A)-成分为这样一些化合物，其制备过程是，通过在 100-195℃ 的温度下、任选在一种催化剂存在的条件下所进行的、通过一种单官能反应性的起始剂所起始的 - 该起始剂既不携带一个醇性 OH-基团、一个苯酚性 OH-基团、也不携带一个 SH-基团 - 由一种双环氧化合物和/或双环氧化合物的一种混合物进行的加聚作用，生成一环氧树脂，其双环氧树脂化合物和起始剂的摩尔比例大于 2:1-10:1(参见 DE-OS-35 18 732)。

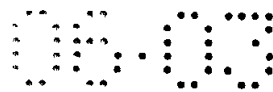
可应用于制备特别优选的(A)-成分、或者本身还可以作为(A)-成分应用的聚环氧化合物，为由聚苯酚和表卤代醇类制备的聚苯酚的聚缩水甘油醚。作为聚苯酚，可以应用例如特别优选的双酚 A 和双酚 F。此外合适的还有 4,4-二羟基二苯甲酮、双-(4-羟基苯基)-1,1-乙烷、双-(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷、双-(4-羟基-叔丁基苯基)-2,2-丙烷、双-(2-羟基萘基)-甲烷、1,5-二羟基萘和酚性的酚醛清漆树脂。

其它合适的聚环氧化合物为多价醇的聚缩水甘油醚，例如 1,2-乙基二醇、二乙二甘醇、三乙二甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丙二醇、1,5-戊二醇、1,3,6-己三醇、甘油和双-(4-羟基环己基)-2,2-丙烷以及新戊二醇。

在优选的实施方式中，制备改性的环氧树脂的方法是，将双酚 A、双酚 A 二环氧甘油醚、和双酚 A 环氧乙烷加合物一起加热，通过胺-催化作用，生成改性的产物。

还可以应用聚羧酸例如草酸、琥珀酸、戊二酸、对肽酸、2,6-萘二羧酸、二聚亚油酸的聚缩水甘油醚。典型的实例为缩水甘油己二酸酯和缩水甘油邻苯二甲酸酯。

此外合适的还有海因环氧化物、环氧化聚丁二烯和聚环氧化合物，它们通过将烯式不饱和的脂族化合物环氧化而获得。

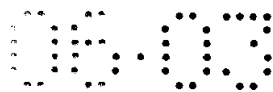


改性的聚环氧化物是指其中一部分反应性功能的基团与起改性作用的化合物发生转化后的聚环氧化物。例如环氧树脂与一元酚化合物和硫醇化合物的改性作用。

能起改性作用的化合物的其它实例列举如下：

- a) 含有羧基的化合物，如饱和/或不饱和的一元羧酸(例如苯甲酸、亚麻油酸、2-乙基己烷酸、烷烃羧酸)、各种不同链长的脂族的、环脂族的和/或芳香族的二羧酸(例如己二酸、癸二酸、间苯二酸或二聚脂肪酸)、羟基烷基羧酸(例如乳酸、二羟甲基丙酸)以及含有羧基的聚酯，或者
- b) 含有氨基的化合物，如二胺或乙基己基胺，或带有仲氨基的二乙胺例如二甲基乙二胺、N,N'-二烷基聚氧烷基二胺如 N,N'-二甲基聚氧乙基二胺、氰基烷基化的烷基二胺如双-N,N'-氰基乙基-乙二胺、氰基烷基化的聚氧亚烷基胺如双-N,N'-氰基乙基聚氧丙二胺、聚氨基酰胺例如植物聚酰胺，尤其是含有末端氨基的、由二胺(例如六亚甲基二胺)转化的产物、聚羧酸、尤其是二聚脂肪酸和单羧酸、尤其是脂肪酸、或者由一摩尔二胺己烷与二摩尔单缩水甘油醚或单缩水甘油酯的转化产物、 α -支化的脂肪酸如烷烃羧酸的特定缩水甘油酯，或者
- c) 含有羟基的化合物如新戊二醇、双乙氧基化的新戊二醇。羟基新戊酸新戊二醇酯、二甲基海因-N,N'-二乙醇、己二醇-1,6、己二醇-2,5、1,4-双-(羟基甲基)环己烷、1,1-异亚丙基-双-(对-苯氧)-2-丙醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或氨基醇如三乙醇胺、甲基二乙醇胺或含有羟基的烷基酮亚胺如氨基甲基丙二醇-1,3 甲基-异丁基酮亚胺或三-(羟基甲基)-氨基甲烷-环己酮-酮亚胺以及有各种功能和分子重量的聚乙二醇醚、聚酯多醇化合物、聚醚多醇化合物、聚己内酯多醇化合物、聚己内酯胺多醇化合物，或者
- d) 饱和的/或不饱和的脂肪酸甲基酯，它们在甲醇钠存在下与环氧树脂的羟基转化。

作为成分(B)，可以应用伯胺和/或仲胺及其盐和/或叔胺的盐，其



中以仲胺为特别优选的成分(B)。

优选的是，胺为可溶解于水的化合物。这些胺类的实例为，单烷基胺和二烷基胺，如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、甲基丁基胺等等类似化合物。同样合适的还有链烷醇胺，例如甲基乙醇胺、二乙醇胺等类似化合物。此外合适的还有二烷基氨基烷基胺，例如二甲基氨基乙胺、二乙基氨基丙胺、二甲基氨基丙胺和类似化合物。在大多数情况下应用低分子胺，但是也可以应用较高分子量的单胺。

带有伯和仲氨基的聚胺可以其酮亚胺的形式与环氧基发生反应。按照已知的方式由聚胺制备酮亚胺。

胺还可以含有其它基团，但是不允许它们干扰胺与环氧基的转化反应，也不允许导致反应混合物的胶凝。

为达到水稀释度所需要的电荷，可以通过用水溶性酸(例如硼酸、蚁酸、乳酸或乙酸)进行质子化，或者也可以通过将环氧基与一种胺的盐发生转化反应而产生。

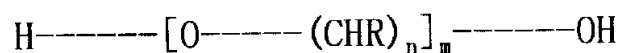
作为胺的盐，可以应用一种叔胺的盐。

胺-酸盐中的胺成分为一种胺，它是未取代的或在羟基胺的情况下可以是取代的，此时取代基不允许干扰胺-酸盐与聚环氧化物的转化反应，也不允许导致反应混合物的胶凝。优选的胺为叔胺，如二甲基乙醇胺、三乙胺、三甲基胺、三异丙胺等类似化合物。其它合适胺的实例在 US-PS 38 39 252 中第 5 栏第 3 行至第 7 栏第 42 行有说明。

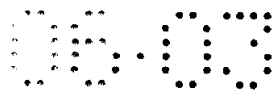
作为成分(C)，应用聚醇化合物、聚羧酸、聚胺或聚多硫化合物以及这些化合物的混合物。

可以考虑的聚醇化合物包括二醇、三醇和较高级的聚醇化合物，如聚酯聚醇化合物、聚醚聚醇化合物。

适合于成分(C)的聚亚烷基醚聚醇化合物为通式



其中 R=氢或低级烷基残基，任选带有各种不同的取代基，n=2-6 和 m=3-50 甚至更高。实例为聚(氧基四亚甲基)乙二醇、聚(氧基亚乙基)



乙二醇、和聚(氧基亚丙基)乙二醇(所谓的聚丙二醇)。

当将一种环状聚醇化合物例如双酚 A 与环氧乙烷或者与一种由环氧乙烷和一种含有 3-8 个碳原子的环氧烷烃形成的混合物反应而可得到聚醚聚醇化合物用作成分 (C) 时, 则得到特别优选的、阳离子的、胺改性的环氧树脂(参见 EP-A-74634)。

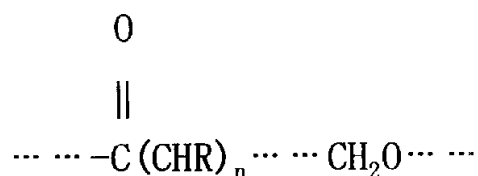
聚酯聚醇化合物同样地可以作为聚合的聚醇成分应用。可以通过将有机聚羧酸或其酐与含有伯式羟基的有机聚醇化合物发生聚酯化来制备聚酯聚醇化合物。通常聚羧酸和聚醇化合物为脂族或芳香族二羧酸或二醇。

用于制备聚酯的二醇包括烷二醇如乙二醇、丁二醇、新戊二醇和其它乙二醇, 如环己烷二甲醇。

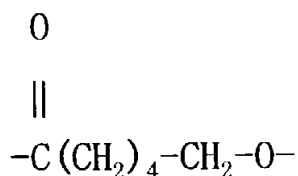
聚酯的酸成分首先由分子中带有 2-18 个碳原子的低分子羧酸或其酐所形成。合适的酸例如有邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸和戊二酸。只要这些酸的酐存在, 则还可以用酐来替代这些酸。

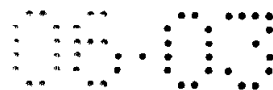
此外还可以应用由内酯衍生的聚酯聚醇化合物作为成分 (C)。这些产物可以通过将一种 ϵ -己内酯与一种聚醇化合物发生转化获得。这些产物在 US-PS 3 169 945 中已有说明。

通过转化获得的聚内酯聚醇化合物的特征为, 存在一个末端羟基、和通过由内酯衍生而来的可反转聚酯成分。该可反转的分子成分可以用通式表示为



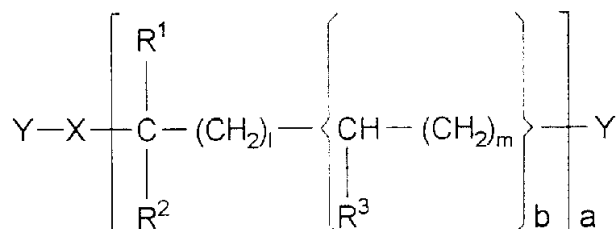
其中 n 至少为 4, 优选为 4-6, 取代基为一个氢、烷基残基、一个环烷基残基或一个烷氧基残基。其实例为以下通式的聚内酯二醇





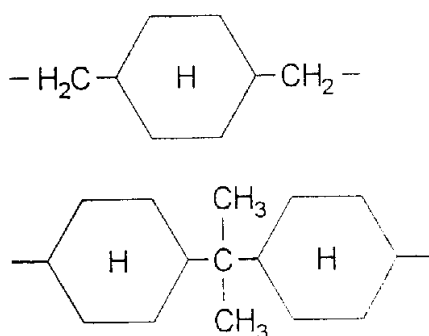
作为成分(C)还可以应用分子量低于 350 的脂族的和/或脂环的多官能醇或羧酸。其优点是, 它们具有支化的脂族链, 尤其是带有至少一个新式 (Neo-) 结构。

合适的化合物具有以下通式



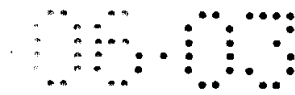
在此,

$$\begin{array}{ll} Y=OH, COOH & a=0; 1 \\ X=(CH_2)_n & b=0; 1 \\ & l=0-10 \\ & m, n=1-10 \end{array}$$



$R^1 R^2 R^3$ =氢原子、带有 1-5 个碳原子的烷基残基。

作为实例可列举如下: 二醇, 如乙二醇、二乙二醇、二亚丙基二醇、二亚丁基二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丁二醇、丁烯-2-二醇-1,4、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,3-辛二醇、4,5-壬二醇、2,10-癸二醇、2-羟基乙基羟基乙酸酯、2,2-二甲基-3-羟基丙基-2,2-二甲



羟基丙酸酯、2-甲基-2-丙基-3-羟基丙基-2-甲基-2-丙基羟基丙酸酯、4,4-亚甲基双环己醇和4,4'-异亚丙基双环己醇。几种优选的二醇为2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-3-羟基丙基-2,2-二甲基羟基丙酸酯、和4,4'-异亚丙基双环己醇。

作为羧酸可以考虑多种二羧酸，如草酸、马龙酸、2,2-二甲基马龙酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、六氢化邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、庚二酸、黄黧酸、壬二酸、癸二酸、衣康酸、柠康酸和中康酸。

优选应用的二羧酸例如为2,2-二甲基马龙酸和六氢化邻苯二甲酸。

还可以应用长链的二羧酸作为成分(C)。其实例为二聚脂肪酸，大约相当于二聚亚油酸。

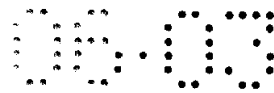
作为成分(C)合适的聚胺，可以通过将伯式二胺和单环氧化物发生转化而制备，所形成的仲式取代的二胺以合适的方式将环氧树脂改性。

作为成分(C)还可以应用伯式-叔式二胺、或链烷醇胺如氨基乙醇或氨基丙醇。

作为多官能的SH-化合物，考虑有机二卤化物与聚硫化钠的转化产物，其它的SH-化合物为，例如，含有羟基的线性聚酯、聚醚或聚尿烷与巯基羧酸如巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、巯基酪酸和类似化合物的转化产物。

当作为阳离子的、胺改性的环氧树脂所采用的是由(A)聚环氧化物、(B)伯式和/或仲式胺及其盐和/或叔胺的盐，和(C)聚醇化合物，尤其是聚酯-和/或聚醚聚醇化合物的转化产物时，同样地可以获得优选的基础层。

胺改性的环氧树脂，既可以作为异体交联的合成树脂，也可以作为自身交联的合成树脂而应用，自身交联的、胺改性的环氧树脂可以例如通过将胺改性的环氧树脂进行化学改性获得。自身交联的系统可以例如通过以下方法获得，即将胺改性的环氧树脂与一种部分

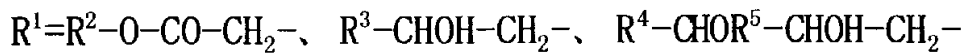


被保护的聚异氰酸酯发生转化反应，后者平均每分子中具有一个游离异氰酸根基团，并且其被保护的异氰酸根基团在升温下方可去掉保护。

优选的漆料的获得方法是，将异体交联的、胺改性的环氧树脂与合适的交联剂联合应用。

合适的交联剂的实例为，酚醛树脂、多官能曼尼斯碱、密胺树脂、苯并胍醛树脂、被保护的聚异氰酸酯、和含有通式 $R^1-O-CO-$ 的至少二个基团化的化合物。

残基 R^1 表示：



R^2 =烷基

R^3 =氢原子、烷基、 R^6-O-CH_2- 或 $R^6-CO-O-CH_2-$

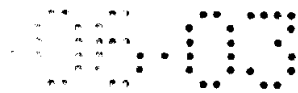
R^4 =氢原子或烷基

R^5 =氢原子、烷基或芳基

R^6 =烷基、环烷基或芳基。

优选的基础层的获得方法是，作为交联剂采用被保护的聚异氰酸酯和/或含有通式 $R^1-O-CO-$ 的至少二个基团化的化合物。

作为被保护的聚异氰酸酯，可以应用任意的聚异氰酸酯，其异氰酸根基团与化合物发生转化，使生成的被保护的聚异氰酸酯相对于羟基和氨基在室温下稳定，在升温下，一般在约 90-300℃ 的温度范围内起反应。在制备被保护的聚异氰酸酯时，可以应用任意适于交联的有机聚异氰酸酯。优选含有约 3-36，尤其是约 8-15 个碳原子的异氰酸酯。合适的二异氰酸酯的实例为，六亚甲基二异氰酸酯、2,4-亚甲苯二异氰酸酯、2,6-亚甲苯二异氰酸酯、1-异氰酸根合甲基 5-异氰酸根合-1,3,3-三甲基环己烷、以及 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷(MDI)和其较高分子量的同系物，它们通常作为 MDI 制备中的分馏物被已知。还可以应用较高异氰酸根官能度的聚异氰酸酯。其实例为三聚的六亚甲基二异氰酸酯和三聚的异佛尔酮二异氰酸酯。此外还可以应用聚异氰酸酯的混合物。在本发明中作为交联剂应用的



有机聚异氰酸酯还可以是例如由一种聚醇化合物、包括一种聚醚聚醇化合物或一种聚酯聚醇化合物衍生的预聚物。

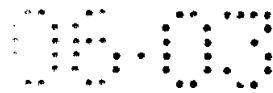
为了保护聚异氰酸酯，可以应用任意的合适的脂族、环脂族或芳香族烷基单醇，其实例有脂族醇，如甲基-、乙基-、氯乙基-、丙基-、丁基-、戊基-、己基-、庚基-、辛基-、壬基-、3,3,5-三甲基己基-、癸基-和月桂基醇；环脂族醇如环戊醇和环己醇；芳香族醇如苯基甲醇和甲基苯基甲醇。

其它合适的保护剂有羟基胺如乙醇胺，脲如甲基乙基酮脲、丙酮脲和环己酮脲，或胺如二丁基胺和二异丙基胺。所列举的聚异氰酸酯和保护剂在合适的剂量比例下还可以应用于制备上述部分保护的聚异氰酸酯。

含有通式 $R^1-O-CO-$ 的至少二个基团化的化合物为双(羧基烷氧甲基)壬二酸酯、双-(羧基烷氧甲基)癸二酸酯、双-(羧基烷氧甲基)己二酸酯、双-(羧基烷氧甲基)癸二酸酯、双-(羧基烷氧甲基)对苯二酸酯、双-(2-羟基丁基)-壬二酸酯和双-(2-羟基乙基)-对苯二酸酯。

交联剂的应用剂量一般占胺改性的了的环氧树脂的 10-50 重量%，优选 25-40 重量%。环氧树脂的含量相应地为 90-50 重量%，优选 75-60 重量%。为了提高漆料的柔韧性和可塑性，还可以辅助添加寡聚聚醇化合物，它们在焙烧条件下没有或仅有微小的逃逸性，且在交联反应中作为软化性片断进入膜交联网络中。这些寡聚聚醇化合物在树脂-交联剂-混合物中所占比例可以至多为 30 重量%，优选为 2-12 重量%。其实例有聚醚烷醇和聚酯烷醇。有一组聚醚烷醇为：聚丙二醇、聚乙二醇、以及聚丙-/聚乙-混合二醇，此外还有通过转化单苯酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷所获得的聚醚醇，以及由双酚 A 和环氧乙烷和/或环氧丙烷所制备的聚醚。在此优选：Pluriol P600、Pluriol P900、Pluriol P2000 (BASF 公司)，以及 Plastilit 3060 (BASF 公司) 和乙氧化的双酚 A。优选的聚酯醇为聚己内酯如 Capa 200 (Interox 公司) 或 PCP 200 (联合碳化物公司)。

树脂-交联剂-软化剂-混合物可以作为有机溶液、通过采用合适

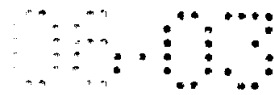


的溶剂稀释来制备。稀释的关键并非首先是混合液的固体物质，它可以在 80-50%之间，而是能够说明混合液的流动状态的粘度。按流动方法，在 DIN4-杯中确定该粘度。按照本发明制剂的粘度应该在 150-50 秒之间，优选范围为 110-70 秒。当然应该尽量争取尽可能大的固体物质含量。

另外一种优选的稀释形式为，已经说明了的物质组成的水性溶液/悬浮液，其中水为占优势的溶剂。在用水稀释以前或在此过程中，通过用酸进行中和处理，将来自胺改性的环氧树脂的碱性氨基转化成亲水的盐基团。在一个优选的实施方式中，仅仅部分氨基被中和(中和度低于 100%)。通过不足中和处理，抑制了透明水溶液的形成，却产生了一种胶质的分散体。对于相同的固体物质而言，水性分散体较完全中和后的水溶液具有更低的粘度。通过有目的地选择中和度，可以在所给定的粘度范围内达到尽可能高的固体物质量。另一方面必须有足够高的中和度，以使漆料混合物不会分裂成二相。

另外一个关键点是水性漆料混合液的 pH-值。在给定胺改性的环氧树脂的碱含量时，较高的中和度产生较低的 pH-值，而较低的中和度产生较高的 pH-值。pH-值较低时，虽然对化学/水解稳定性和物理沉淀状况影响较小，然而只有在较低的固体物质含量时，才能达到所要求的 DIN4-杯中 150-50 秒的流出粘度。pH-值较高时，尽管在此状态下可以达到尽可能高的固体物质量，但是会明显影响被保护的聚异氰酸酯的水解稳定性以及物理沉淀稳定性。因此合适的是，在选择中和度时，尽可能在以上所述要求中达到最佳平衡状态。在给定了环氧-胺-加合物的胺含量-它通过混合物的碱含量(于微当量/克固态树脂中的 MEQ-碱)表征-时，中和度在 70-10%之间，优选在 40-20%之间。作为酸优选应用有机酸以及磷酸的衍生物。实例为：蚁酸、醋酸、丙酸、戊酸、乳酸以及亚磷酸。

按照本发明的基础层既可以作为有机稀释物，也可以作为水溶性稀释物应用。在水溶性稀释物形式中，特别优选的是应用由单酚或硫醇化合物改性产生的环氧树脂、和胺以及任选二醇、二羧酸和类



似化合物的反应产物。

对于有机稀释物形式，优选应用的物质组成为，用一种乙氧化的双酚 A 进行了弹性化处理的环氧-胺-加合物作为带有一种聚异氰酸酯交联剂、例如二苯基甲烷二异氰酸酯的主要树脂。

按照通常广泛已知的方法制备基础层。按照广泛已知的方法(参见例如 DE-PS-27 01 002 和其它第 1 页中所引用的专利文件)在有机溶剂中进行合成树脂的合成。将这样所获得的合成树脂溶液或分散液以中和化了的形式转化成水相。

颜料可以颜料膏的形式加工至树脂的水溶性分散液中。

颜料膏的制备已为众所周知，不必在此详细叙述(参见 D. H. Parker, 表面涂层技术的原则, Interscience 出版社, 纽约(1965 年); R. L. Yates, 电子镀层, Robert Draper Ltd., Teddington/英国(1996 年); H. F. Payne, 有机涂层技术, 第 2 卷, Wiley 和 Sons, 纽约(1961 年))。

为了制备颜料膏，例如应用含有季式铵基的环氧-胺-加合物。

原则上，颜料膏可以含有所有适合于漆料的颜料。一般来说，二氧化钛是唯一的或主要的白色染料。但是也可以应用其它的白色染料或伸展剂，如氧化亚锡、氧化锌、碱性碳酸铅、碱性硫酸铅、碳酸钡、瓷、陶土、碳酸钙、硅酸铝、二氧化硅、碳酸镁和硅酸镁。作为彩色颜料，可以应用例如镉黄、镉红、碳黑、酞菁蓝、铬黄、甲苯胺红和水合的氧化铁。

除颜料以外，颜料膏还可以含有软化剂、填充剂、交联剂等等。

在合成树脂的分散液中添加颜料膏时，其剂量以使完成的基础层具备所希望的特性为宜。在大多数情况下，染料和合成树脂之间的重量比为 0.05:0.5。

按本发明的基础层除含有合成树脂和颜料膏以外，还可以含有其它通常的添加剂，例如增溶剂、抗氧化剂、表面活性剂等等。

按照本发明的基础层的固体物质含量优选为 7-35 重量份，特别优选为 12-25 重量份。



本发明还涉及基底、优选为金属基底的涂层方法，即，通过清洁基底表面，任选涂布一种无机或有机预处理剂，涂布一基础层，通过喷射、浸入、伸展、滚筒或者涂抹而任选涂布一覆盖漆层，以及接着焙烧。

覆盖漆层

按照本发明的基础层在涂布到基底上以后，优选在其上涂布一覆盖漆层。可以紧接在涂布基础层以后，但是也可以更为合适地在涂布了基础层的基底进行机械性塑形/造型以后，实施覆盖漆层。

原则上可以应用所有的市售的覆盖漆。这些覆盖漆适合于各种不同的要求，对于专业人员来说是已知的。

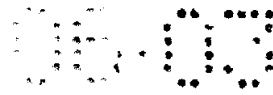
对一种覆盖漆的要求，首先由预备的应用范围所决定。当为液体状态时，它首先必须在滚筒施用，能够承受较高的碎裂要求，即使经过较长的加工处理时间也不致发生改变。通过在产品 and 检测条件之间的斟酌确定，可以精确地获得预定的颜色和光泽度。因此当用保护薄膜粘贴时，要求针对性地调节对此薄膜的黏着力。覆盖漆层的正常层厚一般为约 20 μm 。

作为覆盖漆层，可以应用市售的盘管镀层-聚酯-覆盖漆，或盘管镀层-聚尿烷-覆盖漆(例如 BASF Lacke+Farben 股份公司，说明书)。

多层结构

在按照本发明的产品中，优选为一种二层结构体基础层+覆盖漆层。在 200-260 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下、在 rd. 30-60 秒内构成膜；通常的干膜厚度为 25 μm 和 100-250 μm 。

在漆层膜上方可以涂布一层印刷的、起装饰性作用的薄膜、或一层可揭下的保护膜。对此主要为 PVC(聚氯乙烯)-薄膜和 PVF(聚氯乙烯)-薄膜。在热作用下它们用一种黏附剂粘贴。可以揭下的保护膜在冷却状态下粘贴，或者在热作用下黏附涂布。在金属薄板背面大



多有涂布 5-15 μm 厚的单层或双层的(保护)漆层。

特别值得一提的是结构涂漆和涂漆与透明膜的联合体, 它们首先应用于家用器具。制备三层或四层系统, 是为了适应外界应用中的特殊要求。

在汽车工业中, 应用条带涂层的镀锌的工材。在此优选为 1-3 μm 薄层涂漆、锌尘涂漆、可熔化或不可熔化的基底打底(预基础层)和至多 50 μm 的较厚的系统, 它们适合于车身或挂件部分的各种不同的要求。

三层结构中的连接金属薄板制备成 0.8-2.0mm 的总厚度, 并且呈对称性的或不对称性的横切面。作为覆盖薄板, 可以应用所有的金属薄板类型, 还可以应用例如不锈钢或铝。具有较高内摩擦力的黏附弹性的中间层厚度为 25-50 μm 。根据所要求的加工范围的不同, 分别有具有较高 Veriust 因子(例如作为蒸发的尺度)的类型 1, 适合于 rd. -10 和 +60 $^{\circ}\text{C}$ 之间的应用(例如用于车库-弹簧门和玻璃垃圾集装箱), 而类型 2 适合于在 rd. 50 和 130 $^{\circ}\text{C}$ 之间的应用(尤其是汽车-附件部分如油缸和阀门盖)。

应用范围

此外本发明还涉及涂层基底的应用, 用于制备建筑材料附件、家具、仪器表壳、汽车车身、家用器具和灯具外壳。特别优选的范围是弯曲成小半径的应用范围, 例如汽车车身即是这种情况。

以下实施例将进一步说明本发明。如果没有其它确切说明, 则所有关于份量和百分数的说明均以重量表示。

对于许多应用来说, 单层的表面涂漆即已足够。尤其是涂层了的盘管的背面仅做单层涂漆。在此应用本发明基础层作为背面涂漆, 因为它们具有优异的黏附性和抗腐蚀性。

在正面也经常性地应用本发明基础层形式的单层涂漆。因此在建筑领域的一些室内应用中, 常常应用 20-22 μm 厚的单层涂漆。在包



装领域，也仅仅应用单层涂漆的盘管。

以下将各个具体应用详细说明。

建筑外部

对于房屋正面和屋顶，以及对于建筑附件部分，如房门、大门和窗框，优选涂布 5-8 μm 厚的本发明基础层作为第一层。接着应用覆盖漆层。干燥后用一聚乙烯薄膜保护其在其它的加工处理中免受机械性损伤。在建筑部件装配后又从主体上揭下该层薄膜。

对背面可以例如用按照本发明的基础层涂层，在建筑部件的制备时，最终用聚尿烷-硬泡沫将该基础层施设泡沫，用以隔热。相应地，必须将在这样一层背面漆层上对聚尿烷-泡沫的黏附性调节至最佳。

对于基底普通钢、火烧镀锌、电解镀锌和电镀，同样可以应用本发明基础层。根据颜色的不同，在优选 5-8 μm 厚的基础层上，涂布优选 18-22 μm 的 CD 24-覆盖漆层。在此为 20-70 单位的光泽度范围内，该覆盖漆层的特征为，用铅笔硬度 F 表示的良好硬度和弯曲度为 $\leq T3.0$ 的柔韧度。除这些对于进一步机械性加工重要的基础指标以外，完成建筑部件的耐久性当然也起着决定性作用。抗气候稳定性预计为 5-10 年的时间。这意味着，在这段时间以后光泽度和颜色仅仅稍许改变，边角和损伤处的腐蚀也仅仅在有限的范围为内。当然各个气候指标与各个观察的颜色相关，因为染料也有各种不同的气候适应性能。

建筑内部

在制备屋顶、隔离墙、架子、载货结构、钢制家具和更多其它结构时，在所应用的基底上一般首先涂布本发明基础层。优选 5-8 μm 厚的涂层，接着用一覆盖层继续涂布，其上方任选再涂布一暂时性的保护薄膜。

对于要求承受特别强大的机械性作用的部件，也可以应用结构漆系统。因为山峰-和山谷结构使对机械性损伤的易受伤性相对很小。总层厚在 32-35 μm 之间，其中根据结构特点结构漆本身为 12-15 μm 。



根据系统的不同，弯曲度在此可以达到 T 0.5-T 2.5。在建筑内部其应用范围包括隔离墙、屋顶和首先是冷库装修以及架子、储物系统和载货结构系统。这些结构漆也可以应用于外部范围的百叶窗、卷帘窗、房门和大门。

白色物体

白色物体是指灯具和照明用具以及家用电器，如冰箱、冷冻箱、洗衣机、干衣机、洗碗机、微波炉和抽油烟机。

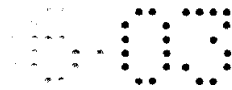
按照本发明，灯具和照明用具的构造由一白色基础层和一覆盖层所构成。该系统有正常塑形特性下的良好的表面硬度。光学技术上重要的光反射度在该光泽表面进行了特别的最佳化。

尤其是为了适于带有复杂和狭窄弯曲半径的大范围照明，研制出了双层系统。此时在普通钢和铝上达到了 T 0-T 0.5 的精确弯曲度。该结构的特殊性在于，该漆层既是基础层，同时又是覆盖层。总漆层结构由 $2 \times 13 \mu\text{m}$ 本发明基础层构成。除良好的机械性-技术性特性以外，该基础层系统的设计是，即使 >80 单位的高光泽度，也能使之以大于 70 米/秒的速度进行相应的施工。

在家用电器中，原则上分别有二个不同的系统。如果要求光滑表面，则按照至此说明过的系统进行构造。为了达到象传统的喷射方法涂漆一样，在表面显示结构轮廓，则首先涂布经过构造的本发明基础层。在其上面接着涂布光滑覆盖层。

原则上，对不同家用器具的要求是根据以后的应用所确定的。电冰箱应特别注意对各种不同的食品的斑汁的抗腐蚀性，冷藏箱和冷冻箱的、由用作热隔离的聚尿烷泡沫构成的外表面必须易于清洁，而洗衣机表面的涂层要求特别良好的对洗涤剂的抗腐蚀性。对洗碗机和干衣机的要求类似于洗衣机。

总之，对漆层表面的要求，完全针对表面硬度、良好的可塑性和抗化学剂和食品腐蚀性的复合因素，通过本发明应用的基础层以特别的方式达到。



汽车制造

在汽车制造中涉及到许多种不同的应用。总之在这些特性中必须权衡基底、预处理和涂漆后确定。在此应用以上说明的基础层具有特别的优点。

制备方法

基底条带，优选由金属或铝构成，以设定的速度通过整体连续的流水线处理装置。在此进行多步处理，由以下处理步骤所组成：清洁、预处理、有机涂层、在直通炉和盘管中焙烧/干燥以及给涂层了的产品拆去护板。

准确的说，典型流水涂层的工作过程分为 11 个工作步骤。

流水线速度按照本发明优选在 30-120(米/分钟)的范围内。

下面将通过附图上的参考号进一步说明本发明。

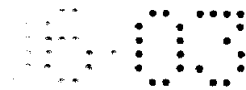
在第 1 步骤中，进行所谓的金属载体工材由流程绞盘松去盘管。在步骤 2 中，将待处理的条带的头端机械方式对接在涂层工艺过程中的末端。在步骤 3 中对条带进行初步清洁。在此进行的是伸展式-处理，以保证良好的平面。用酸性或碱性溶剂进行清洁。其中包括化学预处理。

根据以下处理的不同，在步骤中进行冲洗、中和和干燥。在步骤 5 中进行基础层的涂布，在此条带被单面或双面涂层。然后通过第一热炉 5。

接着将条带传送至冷却段 7。之后在装置 8 中进行单面或双面涂层覆盖漆。

在装置 9 中可以选择性地涂层，或者通过第二个热炉，或选择性地涂布保护层。

接着是冷却段 10。最后在步骤 11 中进行质量检测(视觉表面检查、针刺检测和测试)。最后是所谓的卷筒以及任选纵向分离(纵裂)或拆去护板和包装。



以下通过参考实施例并结合所应用的漆料来进一步说明本发明。

实施例 1-4:

1. 交联剂的制备(交联剂 A):

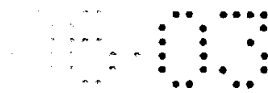
在反应器中装置有搅拌器、回流冷却器、内温度计和惰性气体导入器, 将 1133 份亚甲苯二异氰酸酯(2,4-和 2,6-异构体的混合物 80:20)和 356 份量 MIBK 在氮气氛下装入反应器中。添加 0.7 份量二丁基锡二月桂酸盐, 在 4 小时时间内, 以较小份量的形式、以相等的时间间隔加入 290 份三甲醇丙烷, 使内温不超过 45℃。30 分钟后测得 NCO 当量重量为 217(基于固态含量)。进一步冷却下, 在 1 小时内, 以点滴方式添加 722 份正丙基乙二醇。在添加终止时, 加热至 100℃, 并让其继续反应 1 小时。此时已不再有 NCO-基团。然后冷却和用 500 份 MIBK 稀释至固体物质为 70%(130℃下, 1 小时)。

2. 交联剂的制备(交联剂 B):

在合适的反应容器中, 在氮气氛下, 加入 2440 份三异氰酸化的六亚甲基二异氰酸酯, 并用 850 份甲基异丁酮(MIBK)稀释。加热至 50℃, 然后导入 1560 份二-正丁胺, 其导入速度应使温度在外界冷却下保持在 60-70℃之间。导入结束后, 将温度提高至 75℃, 保持 1 小时和添加 150 份正丁醇。使异氰酸酯当量以及胺当量分别大于 20000。产品的固体物质为 79.6%(130℃下, 1 小时)。

3. 胺碱性的主要树脂的制备:

在一种保温油热实验反应器中, 它装置有搅拌器、回流冷却器、温度计和惰性气体导入管, 在 220 份壬酚和 111 份混合二甲苯存在的条件下, 在 125℃温度下, 将 1960 份市售的当量重量为 490(Epikote 1001, Shell 公司)的、基于双酚 A 的环氧树脂融化。如果熔体清亮, 真空下通过水分离器将黏附的湿斑甩干 20 分钟。然后添加 3.5 份 N,N-二甲基苄基胺, 在 130℃下进行反应, 直至环氧化物当量重量(EEW)为 1080。然后同时用 142 份丁基乙二醇和 254 份混合二甲苯冷却和稀释。在 90℃下添加 147 份二乙醇胺, 使之反应 1 小时。接着用 107



份丙二醇苯基醚和 400 份异丁醇稀释并继续冷却。在 70℃ 下添加 46 份 N,N-二甲基氨基丙胺，加热至 90，并在此温度下保持 2 小时。然后冷却和沉淀。树脂的固体物质含量为 70%，粘度为 3.8 dPas/秒 (40% 于丙二醇-甲基醚中；板锥式粘度计，在 23℃)，

4. 制备本发明基础层的实施例

实施例 1: 有机溶解的树脂-交联剂-混合液 (BM1)

将 916.7 份上述树脂 (Pkt. 3) 与 252 份交联剂 A (Pkt. 1)、220.5 份交联剂 B (Pkt. 2)、43.2 份量 Plastilit 3060 (软化剂, BASF 公司) 和 4.2 份量二丁基锡二月桂酸盐 (市售溶剂) 混合。当混合液均匀化以后，用 639 份 MIBK 稀释 (固体物质为理论值的 50%)。

实施例 2: 含水树脂-交联剂-混合液 (BM2)

将 916.7 份上述树脂 (实施例 1)、252 份量交联剂 A (Pkt. 1)、220.5 份交联剂 B (Pkt. 2)、43.2 份 Plastilit 3060 (软化剂, BASF 公司) 和 4.2 份二丁基锡二月桂酸盐 (市售溶剂) 在室温下混合。添加 2.1 份消泡沫剂溶剂 (Surfynol 104; 空气产品; 于丁基乙二醇中的 50% 溶液) 和 23.8 份冰醋酸，在搅拌下用 682 份完全去盐水稀释，直至粘度为 70 秒 (DIN4 杯)。含水混合液的固体物质为 46.0% (1 小时, 130℃ 下)。固体物质成分具有 0.68 MEQ-碱和 0.17 MEQ-酸，分别为毫当量/克。

实施例 3: 水溶性树脂-交联剂-混合液 (BM3)

重复实施例 2 中所说明的 BM2，但是区别在于，以相同剂量的辛酸铅溶液替代二丁基锡二月桂酸盐。混合液的固体物质为 45.2%。MEQ-碱为 0.67，和 MEQ-酸为 0.17 毫当量/克固体物质。

实施例 4: 含水树脂溶液 (BM4)

在一种保温油热实验反应器中，它装置有搅拌器、回流冷却器、温度计和惰性气体导入管，加入 1346 份市售的、当量重量为 188 的基于双酚 A 的环氧树脂，和 612 份双酚 A，在 101 份混合二甲苯存在的条件下，加热至 130℃。然后添加 2.2 份三苯基磷，然后在 130℃ 下进行初始放热反应，直至 EEW 为 1123。接着用 726 份量丁基乙二

醇稀释，在 80℃ 下添加由 152 份 88% 的乳酸、147 份 N,N'-二甲基乙醇胺、51 份丙二醇苯基醚和 51 份完全去盐的水所组成的混合液。90 分钟后，当反应混合液的酸数为 1.3 KOH/克时，冷却和在室温下用完全去盐的水稀释，直至在 DIN4 杯中流出粘度 < 100 秒。树脂溶液的固体物质为 46.6% (1 小时，在 130℃ 下)，和碱含量为 0.75 毫当量/克。

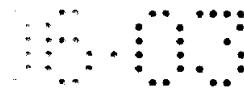
实施例 5

a. 改性的环氧树脂

以下实施例说明胺化了的环氧树脂的制备，它含有伯氨基和作为可灵活变动基团的、乙氧化的双酚 A。将双酚 A、双酚 A 二环氧甘油醚、和双酚 A 环氧乙烷加合物一起加热，通过胺催化作用，生成改性了的聚环氧树脂。接着与由仲胺组成的混合物进行转化反应。反应结束后，溶入 60% 的固体物质。

离析物	重量份量
1. Epikote 828 ¹	682.4
2. 双酚 A	198.4
3. Dianol 265 ²	252.7
4. 甲基异丁基酮	59.7
5. 苄基二甲基胺	1.0
6. 苄基二甲基胺	2.7
7. 二酮亚胺 ³ (Diketimin ³)	65.4
8. 甲基乙醇胺	59.7
9. Solvesso 150	55.2
10. 1-苯氧基-2-丙醇	43.0
11. 丁基乙二醇	299.0
12. Solvesso 150	342.0

¹ 液态环氧树脂，通过用双酚 A 和与 Shell 化学公司的、其环氧化



物当量重量为 188 的表氯醇反应制备。

²Akzo 公司的 OH-数为 222 的乙氧化双酚 A

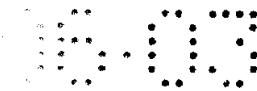
³由二亚乙基三胺和甲基异丁酮转化生成的二酮亚胺，于甲基异丁基酮中为 75%。

将 Epikote 828、双酚 A 和 Dianol 265 在反应器中，在氮气氛下加热至 145℃。然后添加 1.0 份苄基二甲基胺(催化剂)，将反应混合液加热至 160-190℃之间的温度。当环氧化物当量重量达到 640 时，冷却至 145℃。接着添加剩余剂量的苄基二甲基胺，保持 145℃温度，直至大约 2.5 小时后将环氧化物当量重量调节成 1120。紧接着通过沸腾冷却，将温度降低至 100℃。接着添加伯胺混合液，在 115℃下保持反应约 1 小时，直至达到粘度约为 6 dPas(50%的溶液，于甲氧基丙醇中，ICI 椎板粘度计)。添加苯氧基丙醇和剩余溶剂后，得固体物质为 60%和粘度为 20 dPas(50%的溶液，于丁基乙二醇中，ICI 椎板粘度计)的树脂。

b. 聚脲胺交联剂的制备

由二苯基甲烷二异氰酸酯制备聚脲胺交联剂，方法是从 6 摩尔异氰酸酯中首先取 4.3 摩尔与丁基二乙醇转化，将剩余的 1.7 摩尔与三醇丙酮转化。交联剂存在于由甲基异丁基酮和异丁醇组成的 80%溶液中(重量比为 9:1)。

离析物	重量份量
1. Basonat A 270 ¹	810.0
2. 二丁基锡二月桂酸盐	0.5
3. 丁基二乙二醇	696.6
4. 甲基异丁基酮	287.2
5. 三甲醇丙烷	85.8
6. 丁醇	39.8
7. 甲基异丁基酮	71.1



¹Basonat A 270, 二苯基甲烷二异氰酸酯, BASF 公司的商品名。

Pos. 1 和 2 加入至反应器中。计量加入 Pos. 3, 以使温度在 60℃ 以下。当 NCO 当量重量达到 890 时, 用 MIBK 溶解, 并添加 TMP 。在 100℃ 下保持反应直至完全转化。最后用丁醇和 MIBK 溶解, 使固体物质为 80%。粘度为 6 dPas (60% 的溶液, 于 Solvenon PM 中, ICI 椎板粘度计)。

c. 树脂-交联剂 (BM5)

将 41.6 份改性了的环氧树脂溶液 (实施例 5, a.) 和 10.5 份聚脲胺交联剂 (实施例 5, b.) 在室温下混合, 然后与 0.9 份单丁基氧化锌-溶液 (MBTO-溶液, 35%, Atochem. 公司) 混合。接着于 DIN4-杯中用丁基乙二醇调节至处理粘度为 80-100 秒。

5. 应用技术试验

借助于一个橡皮刮板 (Stab 10 号), 将按照实施例 1 至 5 的上述黏合剂涂布于火烧镀锌的钢条上 (Bonder 1303, Chemetall 公司), 在盘管镀层条件下用平均峰值温度为 216℃ 的温度焙烧。

为了比较, 对按照现有技术对一个基础层进行检测。

结果表:

检测	单位	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5	CP21-0916 标准 ¹⁾
层厚	μm	5	5	5-6	3-5	4	5
MEK-测试 ²⁾	DH	13	11	15	2	15	15
盐喷测试	1008h						
在切面上的表面下部迁移	mm	0	0.5	0.5	0.5	0.8	1-2
在边角上的表面下部迁移	mm	3-4	1-3	1-3	2	2	1-2
T-Bend ³⁾	TO	TO	TO	TO	TO	TO	TO



1) BASF 公司的不含铬酸盐的基础层作为对比。

2) 交联测试: 用一种用甲基乙基酮浸湿的棉花球往返擦拭, 直至薄膜破损时往返的次数。

3) 按照 ECCA T7 的柔韧性测试。

上表说明, 按照本发明的沿切面的表面下部迁移 $\leq 0.8\text{mm}$, 而对比实施例为 1-2mm。

颜料着色了的盘管镀层基础层的实施例:

将 32.38 份实施例 4 的改性了的环氧树脂, 见实施例 5. a.

0.23 份 Aerosil 硅胶 200 100%,

4.16 份 Finn 滑石粉 M5 Micro

16.96 份金红石钛 RR2 EI. Arm

4.32 份 Shieldex CP4-7394

5.86 份 Sicor ZNP/S

7.71 份 Solvesso150

7.71 份丁基乙二醇

在溶化器中预先混合 10 分钟, 接着在 25 分钟内、在砂磨中碾磨成 13-15 μm 的微粒。在此基础漆料膏中, 添加以下物质:

9.25 份实施例 4 的改性了的环氧树脂, 参见实施例 5. a.

10.49 份实施例 4 的交联剂, 参见实施例 5. b. 和

0.93 份单丁基氧化锡-溶液,

然后将混合液完全均化。

借助于橡皮刮板 (Stab 10 号), 将这样获得的基础层涂布于火烧镀锌的钢条上 (Bonder 1303, Chemetall 公司) 以及电镀钢薄板上 (Granodine 108, 铬酸盐化, 汉高公司), 在上述条件下, 用 216 $^{\circ}\text{C}$ 的峰值温度焙烧。

结果表:

检测

基底: 火烧镀锌 电镀锌

层厚 [gm]	5	5
MET-测试 [DH]	>30	>30
盐喷测试 1008 小时:		
沿切面的表面下部迁移 [mm]	<2	0.5
沿边角的表面下部迁移 [mm]	<2	1
T-Bend	035	T0

说明书附图

