

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C09D 3/48
C09D 5/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 02012 A

CN 85 1 02012 A

[43] 公开日 1987 年 1 月 24 日

[21] 申请号 85 1 02012
[22] 申请日 85.4.1
[71] 申请人 黑尔伯有限公司
地址 联邦德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 帕萨施克 戈布尔 克林

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 刘元金 罗 宏

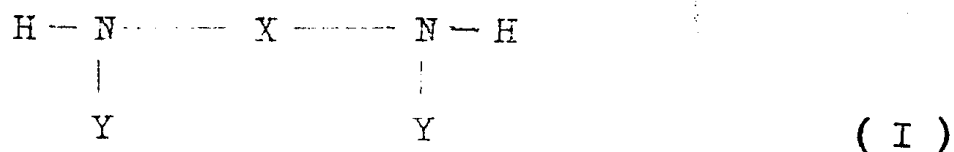
[54] 发明名称 具有阴极沉积能力的含水电浸渍漆涂布浆胶及其应用

[57] 摘要
一个用于消除由低频带载波彩色信号产生的并叠加在一个解调后的亮度信号上的二次差拍分量的装置。该装置包括一个非相关检波电路,该非相关信号经过一个区分电路传到一个电平控制电路中。载波彩色信号经过一个包络检波电路传到整形电路,该整形电路产生出一个彩色鉴别信号。该彩色鉴别信号传送到电平控制电路,该电平控制电路的输出传送到一个水平相关电路,该装置能完全消除叠加在解调亮度信号上的二次差拍分量。

1.含水电浸渍漆的涂料，能够沉积在阴极上，包含有颜料、填料、防腐剂、漆的助剂、任意选择催化剂，以涂料化合物总重量为基础，有机溶剂量可达20%，和以下的合成树脂基料：

(A) 占合成树脂基料总重量为55—95%的合成树脂基料，其中含有羟基、叔氨基和任意的伯和/或仲氨基，其平均分子量(M_n)为500—20000， PK_b 值为3~7，羟基数为50~400，胺的数目是30~150，这种基料可借酸的质子化作用而成为水溶性。

(B) 变联剂(以重量计)为5~45%，其中包含有可以进行酯变换和/或酰氨基变换的酯基，平均分子量为(M_n)350~5000，终端活性基的酯数是30—5000，最好的是100—250，实际上酯基在中性水介质中是稳定的，但是合成树脂基料(A)性水介质中仲氨基在碱性介质中于140℃以上可与羟基反应。按方程式I和组份(A)的总重量计算，在组份(A)中至少有8%重量的方程式I的化合物，其中至少有一个是分子增大的二元胺：



符号Y为H或 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m=1-8$)或一个是用于减少功能作用的有机基团，该基团由伯氨基和单环氧化合物反应而成。符号X代表至少含有一个氨基或基的分子基团，这些基团与方程式(I)的氮原子之间经过1~16个碳原子的亚烷基相连接。

2 根据权项1的涂料化合物，其特征在于方程式(I)的二胺含有至少2个基。

3根据权项1的涂料化合物，其特征在于方程式(I)中的符号Y所代表的 $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{R}'$ 基团中， R' 是羟基，醚基 $(-\text{O}-\text{烷基}-)$ 或酯基 $(-\text{OOC}-\text{烷基})$ ，其中的烷基含有1-18个碳原子。

4根据权项1的涂料化合物，其特征在于方程式(I)中，符号Y所代表的 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{R}'$ 基团中 R' 是一个氢原子或一个带有1-18个碳原子的烷基。

5根据权项1~4涂料化合物的用途是用于在导电底材上得到阳极沉积涂层。

具有阴极沉积能力的含水电 浸渍漆涂布浆胶及其应用

本发明为一种具有在阴极浸渍能力的含水电浸渍漆涂布浆胶。浆料含有颜料、填料、防腐剂、漆助剂附加的催化剂和占涂布浆料总重量20%的有机溶剂以及合成树脂基料：

(A) 合成树脂基料总重量的55—95%是含有羟基和叔氨基的合成树脂基料，其伯氨基和(或)仲氨基不予规定，平均分子量(M_n)为500—20000，其PKb值为3—7，羟基数为50—400，胺值为30—150，这种基料可与酸发生质子化而呈水溶液；

(B) 按重量计5—45%的交联剂，其平均克分子量(M_n)350—5000，并含有能进行酯交换作用和(或)酰胺基交换作用的酯基，酯基的反应活性端基为30—500，最好是100—250的。这些酯基在中性，水性介质中实质上是稳定的，但在碱性介质于温度140℃以上能与合成树脂基料的羟基和伯氨基和(或)仲氨基进行反应。

上面所说的是EP-A-4090的一种改性型电浸渍漆涂布产品

人们知道，各种有机基料体系分散在水介质中借成盐过程可以电泳到浸渍在水浴中的导电金属上。由于电泳漆即使对于未经磷处理金属板也具有高度抓着力和极高的防腐蚀性。目前主要的基料是用于沉积在阴极上。它们主要是用于双酚A和胺类或氨基醇类的基础环氧树脂制备。这些基料的热交联可以用各种方法。例如分子嵌段的异氰酸酯(DE-A-20 57 999；DE-A-21 31 060；DE-A-22 52 536；DE-A-22 65 195；DE-A-

2 3 6 3 0 7 4; D E-A-2 6 3 4 2 1 1) 或通过酰氨基交换或酯交换过程 (E P-A-0 0 4 0 9 0; E P-A-0 1 2 4 6 3; E P-A-0 4 0 8 6 7; E P-A-0 6 6 8 5 9; E P-A-0 8 2 2 9 1; D E-A-S 1 0 3 6 4 2; D E-A-3 3 1 5 4 6 9)。

具 具有嵌段的异氰酸酯的树脂体系由于需要高温固化烘干时造成极大的损失，因此而产生的环境污染。诸如象甲醇、乙醇这样的低分子量醇类不能用作遮蔽剂，是因为氨基甲酸酯在 250°C 以下是稳定的。虽然用于酰氨基交换和酯交换的交联剂相对而言分解损失的问题较小，但这种基料体系的缺点仍有可以改进的余地。诸如它们与聚氯乙烯或填充物等相邻层的附着性、弹性和（或）层厚度的增加。

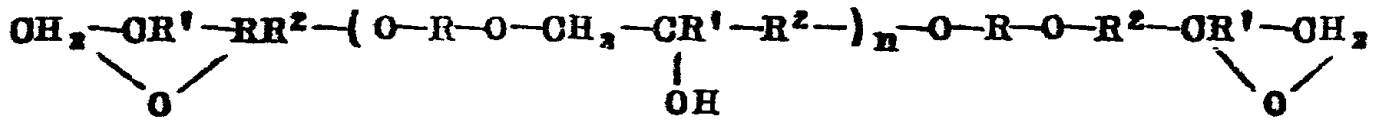
寻找作为基本树脂的合成树脂漆和水性电浸渍漆涂布浆胶以改进上述缺点就是本发明的一个目的。

本发明关系到如权项中指出的具有在阴极沉积能力的阴极沉积的含水电浸渍漆涂布浆胶及其应用。

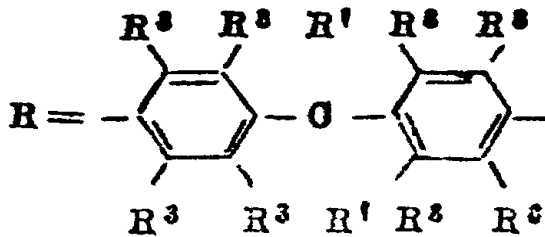
作为基料混和物用的基本树脂 (A) 通常是从含环氧基得到的，最好选择含端环氧基的缩水甘油醚，聚缩水甘油醚和缩水甘油胺，通过它们与仲胺和伯胺反应的树脂。除了烷基之外，至少可以用一个伯羟基，用二烷基氨基或用形成亚氨基暂时予以保护的伯氨基予以改进。此外基本树脂还可用 A 聚羧酸、聚醇进行改进，以降低氮数。例如，适当的脂肪族、环脂族和（或）芳香族的具有不同链长的巨羧酸，其中包括己二酸、癸二酸、间苯二甲酸和二聚脂肪酸。使用含有羟基的化合物可以是低分子量的多羟基化合物，例如，新戊醇、双羟乙基新戊二醇，羟基特戊酸的新的戊二醇酯，1, 6-己二醇，双羟甲基环己烷，1, 1-异亚丙基-双（苯氧基）-2-丙醇，以及聚乙二醇醚、聚酯多元醇、

聚醚多元醇。聚己内酯多元醇或具有各种官能和分子量的多元醇。

本发明的论文中。聚缩水甘油醚最好理解为是与下面式子相对应的那些缩水甘油醚



其中:



$$\text{R}' = \text{H} \text{ 或 } \text{O} \quad m \quad \text{H} \quad m+1$$

$$\text{R}^2 = (\text{O} \text{R}'_2)_m \text{ ; 最好选用 } \text{O} \text{H}_2$$

$$\text{R}^3 = \text{卤素或选择 H}$$

$$n = 0 - 6$$

$$m = 1 - 8$$

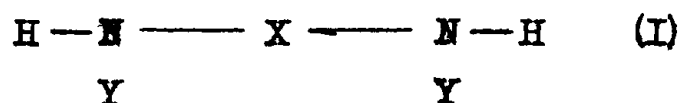
这些聚缩水甘油醚的数均克分子量约为 340—5000。因此。环氧当量为 170—2500。可以使用氢化或部分氢化形成的环氧树脂或不同结构和克分子量的混合物。

已经知道可以用以下含有氨基的化合物: 二烷基胺、如二乙基胺或乙基己胺。二烷醇胺。如二乙醇胺。二异丙醇胺或 N—甲基—乙醇胺。含有环氧基的树脂也可与酮亚胺或含有氨基和/或羟基的醛亚胺反应。以便把伯氨或仲氨基引进基本有机树脂 (A) 中。最好是采用酮类和含有仲氨基的烷基胺反应的酮亚胺基。其相应的一般结构式为:



如果用诸如辛胺。一乙醇胺。二甲氨基丙胺、二甲氨基丙胺、二甲氨基乙胺。二甲氨基新戊胺或甲氧基丙基胺等伯胺时。胺与一个或二个环氧基反应取决于提供的数量比例。随着反应分子体积增大。

按照本发明，树脂分子的(A)组份中至少引进一个使二胺距离扩大的分子，



其中：符号Y代表H或 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m=1-8$)或引进用于抑止官能度的有机基团，该有机基团是由伯氨基与单环氧衍生物反应形成的。在符号X的代表基团中，至少有一个酰胺基和/或基基团。这些基团与具有1-16个C原子的式(I)中的N原子连接。

由氨基酸与伯二胺或由一个分子的二羧酸和二分子二胺缩合制备含酰胺基的二元胺。使用的二羧酸可以是脂肪直链的或支链的、环状或芳香二羧酸或者是如乙二酸、癸二酸、环己烷二羧酸、间苯二甲酸、叔厂基间苯二甲酸或二聚脂肪酸等具有2-36个碳原子的二羧酸或其酸酐。使用的氨基烷烃主要是末端基具有二个伯氨基、二个仲氨基或一个伯氨基和一个仲氨基的二胺基的，末端二胺基具有线性或有支链的有2-16个碳原子的脂肪碳链或环状脂肪链。如己二胺-(1,6)，三甲基六次甲基二胺或异佛尔酮二胺(3-氨基-甲基-3,5,5-三甲基环己胺)，N-甲基-1,3-丙二胺，N,N-二乙基-1,4-丁二胺，或N,N-二甲基-4,4-二氨基二环己基甲烷。缩合通常在没有溶剂的液相中进行或在130-240℃用共沸方法除去分离出来的水。酯化作用连续进行直至酸值小于1为止。使用的胺基羧酸可以是甘氨酸、丙氨酸、苯胺、肌氨酸或烷羧酸。

含有基的二元胺是将如上所述的二氨基烷加入到至少有二个异氰酸酯基的聚异氰酸酯来制备的。从而使二分子的伯二胺或仲二胺或一分子的伯胺或仲基一元胺与一个分子的伯二胺可与一个分子的二异氰酸酯反应。典型的异氰酸酯是亚基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的异构物和异构混合物以及氢化产物，如二环己基甲烷二异氰酸

酯。也可以用己烷-1,6-二异氰酸酯,1,6-二异氰酸酯-2,2,4-三甲基己烷或异佛尔酮二异氰酸酯。混合后的脂肪-芳香化合物也适用。

制备含 的二胺是在不能与异氰酸酯基反应的溶剂,如乙烯-二乙二醇-二甲基醚中进行的。反应在约为20-40℃下,缓慢的将聚异氰酸酯加至过量的、任意选择的双官能作用的二胺中。

最好的产品是将甲苯基二异氰酸酯加到由一分子的 Gardura E (注册商标)和一个伯氨基的二氨基烷,用形成酮亚胺降低伯氨基的活性或用适当的保护基团降低异氰酸酯的活性是适当的。当使用带有二个以上异氰酸酯的聚异氰酸酯时,异氰酸酯基的数目要用一元胺或一元醇使异氰酸酯基团的数目减少到二个,以防止发生凝胶。这种反应通常是以二元胺进行。与水的反应或与三功能的多元醇部分反应所得到的三聚产物已经证实适于三异氰酸酯。这种实例包括,环己烷二异氰酸酯的异氰酸酯,六次甲基二异氰酸酯与水的缩二,以及由三分子的甲苯基二异氰酸酯和一分子的三羟甲基丙烷的加合物。

这样把分子增大的二元胺(1)按化合物分子式I与按组份A总重量计算,至少按重量的8%加到成份(A)中。选用量至少15%,最好至少为20%。其用量的上限不是特别严格,主要取决于整个分子的结构,即:上述其它成份存在的必要性,要记住上述的平均分子量是5500-20000。一般上限是重量的50%,最好是重量的40%。

将分子式(I)的化合物并入成份A,当分子式I的胺基加到环氧基时,通常引起分子体积增大。

按本发明,成份A分子里的总酰氨基和/或 基都应符合分子式(I)。

为了得到线性的基本树脂分子并防止过早的凝胶化,含酰氨基或基的聚胺与含有环氧基树脂的反应,在仲二胺的情况下,最好是将胺或

胺混合物缓慢地加到环氧树脂溶液中进行。在伯二胺或仲二胺和伯二胺的情况下，将环氧树脂溶液缓慢地加到胺混合液中。两种情况的反应温度都在约 $30-100^{\circ}\text{C}$ 。分子比例最好按每个环氧基提供一个活性氮原子来计算。在与单环氧化合物，如环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油，如 Cardura E (注册商标) 的缩水甘油酯或像缩水甘油烯丙醚的缩水甘油醚，伯氨基可以在 $70-150^{\circ}\text{C}$ 转化成仲氨基，如果需要，可在压力下进行。含酰胺基或基的聚胺最好是酰胺基或基上的 H 没有被取代。

为了使基本树脂 A 引进不饱和基团，可以用含羟甲基的甲基丙烯酰胺进行醚交换作用，含羟甲基醚化的 C_1-C_8 一元醇可以任选。例如，基本树脂 A 的羟基可与羟甲基丙烯酰胺单丁基醚，于 $80-160^{\circ}\text{C}$ ，加热反应几个小时，是否采用真空可任意选择。

化学当量计量的计算和分别对原料的选择是按照使基本树脂 A，平均来讲，至少每个分子有一个氨基。与含在树脂中环氧基反应的胺量选择在至少足以使树脂用酸中和后呈正性。在有些情况中，实际上所有的环氧基都与胺反应了。胺值的下限（按每克固体树脂的 KOH mg 数表示）是 35。虽然 50 以上为好，但最好选 65 以上。其上限是 150 低于 100 为好，最好是依于 85。如果胺值太低，溶解度会很低，漆浆静置时就会产生沉淀。浴槽的 pH 就变得酸性太大是由于中和太过头。倘若胺数太高，形成的涂膜粘着不牢。在厚度不均的表面常常看到气泡是由于电解过度产生的气体造成的。

分子中的羟基数（以每毫克固体树脂的毫克 KOH 计）决定膜的变联能力。羟基数应在 50 以上，最好在 100 以上，在 150 以上优佳。羟基数最大是 400，最好低于 300。如若羟基数太低，酯交换作用在膜上进行的結果会使薄膜仍能溶于像甲乙酮这样的有机溶剂。另一方

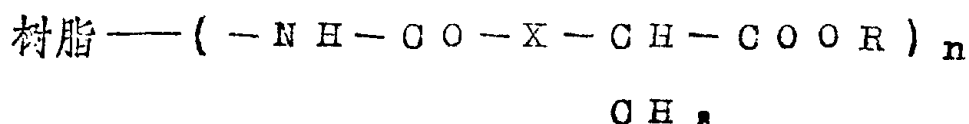
面。如果羟基数太高，所得的膜太脆，而且还会保留很强的 水性。分子至少必须含有二个能变换的基团，最好是伯羟基。

基本树脂 (A) 可以含有叔氨基也可以含有仲氨基和伯氨基，其分子量约为 500—20000，特别是 1000—5000。P^K_b 值约为 3—7。P^K_b 值是碱性分离常数的十进位负对数值。变换剂 B 是用末端或侧链位上的羧基被酯化了的树脂。这样它在水性介质中是稳定的，但沉积膜在碱介质中，于 140℃ 以上可以与一个或几个含有氨基的环氧树脂 (碱性树脂 A) 反应。事实上，所有在末端和侧链位上的羧基都能被烘干条件下挥发出来的醇所酯化。

为了防止变联剂 (B) 转移到阴极上，要注意保证 (B) 成份的酸值在 20 以下，低于 10 为佳，低于 4 尤佳。此变联剂的平均分子量约为 350—5000，特别是 500—3000。酯的活性随使用的伯醇，如甲醇或乙醇而增加，也随由适当取代基使羧基的案电性增加。在酯变换作用中，分离出的醇其分子量愈低，反应中出现的损失也愈小。本文中所述的变联剂，例如，具有 1—8 个碳原子的一元醇可以使用。

如本文所说，许多变联剂能与 OH 基进行酯变换作用，或与 NH₂ 基进行酰氨变换作用，如下例：含有羟烷基酯的巨氨酯，如乳酸酯或氨基烷酯，如肌氨酸一类的，已在 EP-A-0 040 090 中说明都有能进行酯变换作用的基团。

所说的变联剂有下面的通用结构式：



其中

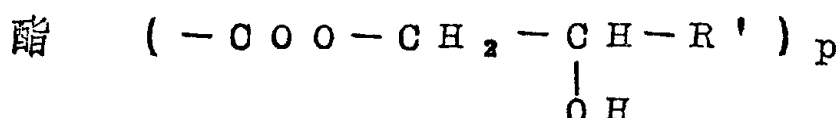
n 至少为 2 最好选用 3—10，X 表示 O 或 NH，

R 表示有 1—8 个碳原子饱和或不饱和直链或支链烷基，最

好是甲醇或乙醇

如果变联剂是由异氰酸酯和含有羧酸酯的化合物反应的产物，最好是选用烷基羧酸烷基酯与含有异氰酸酯基团的树脂的加成物。

这类变联剂的例子包括含有羧基的聚酯，其羧基是选用被取代的 1, 2-乙二醇而成为 β -羟基化合物所遮蔽了的。

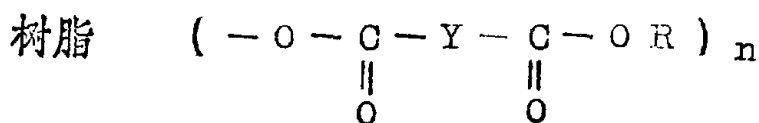


所使用的 1, 2-乙二醇最好是用饱和或不饱和烷、醚、酯或酰氨基取代的，即 R' 代表 R 、 H 、 CH_2-OR 、 $\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{R}$ 、 OH_2-OH 或 $\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\substack{| \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{R}$ ， P 值为 2-8。 R 是 1-8 个碳原

子的烷基。

EP-A-0 12 4 6 3 和 DE-A-3 1 0 3 6 4 2 中已对这类变联剂作了说明，即：三苯六酸酐和 Cardura E[®] 的反应产物，一种有支链的烷基羧酸的缩水甘油酯。

另一种变联剂可用二羧酸烷基酯与多羟醇进行酯变换来制备。符合于下式的树脂有极大的活性：



其中

n 值至少为 2，最好选用 3-10，

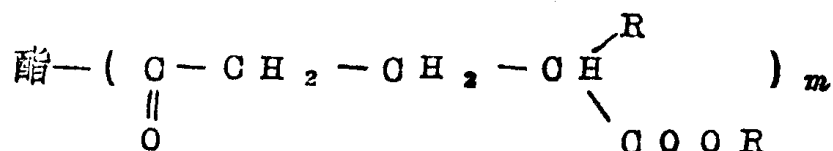
Y 是 $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}=\text{CH}$ 基团，

R 是有 1-8 个碳原子的直链或支链的烷基，最好选用甲醇或乙醇，

最简便的情况如 EP-A-0 8 2 2 9 1 中所述，这种变联剂是

由三羟甲基丙烷与丙二酸酯的反应产物。

另一种能够酯变换的变联剂是用乙酰醋酸烷基酯或丙二酸二烷基酯经迈克尔加成反应得到的产物。具有由 $O=O$ 活化了的不饱和双键的树脂是：



其中 R 代表 $COOR$ 或 $CO-R$ 。

m 值为 2—8。

最简便的情况是用丁烷二醇二丙烯酸酯和乙酰基乙酸乙酯制备这些树脂。最好选用由甲苯基二异氰酸酯与羟烷基（甲基）丙烯酸酯的氨基甲酸酯。它是如 DE-A-3 315 469 中所说与丙二酸二乙酯反应。

成份（A）和（B）的比例按涂料的广阔范围而不同，但最好选择范围是 80：20—60：40。采用的比例是在给定烘干温度下，根据经验所得到的最佳性能来确定的。某些情况下，由几种变联剂体系结合起来更有利。在第二种情况下即使变联剂组份重量 0.5—5.0% 的很小百分比都可能明显地减少在第三种变联剂中形成陷穴的敏感度。这些组份可以冷却下混合或在高温下先行缩合。这种没有丧失其热固能力的混合或没有丧失用水溶性酸质子化能力的由组份（A）和（B）构成的混合物共同完成一定程度的反应。

习惯上酯变换催化剂（组份 C）的用量以 0.1—1.0% 为好，最好是重量的 2—6%。（按成份 A 和 B 重量计）。作为催化剂有金属氧化物、金属盐、一价或多价金属络合物。这些化合物通常是在与乙基乙烷酸或环烷酸形成盐后溶于脂肪或芳香烃。这些溶液在电泳浴中被乳化。另一种可能的办法是将乙酰乙酸酯、二环戊二烯或 8-羟基喹 与金属

形成络合物。

适宜的催化剂例子是，三氧化锡、环烷酸钴、辛酸铅、乙酰乙酸铁、二氧化锌和8-羟基喹啉反应物。二环戊二烯铂和钛酸三乙醇胺的反应产物。最好选用辛酸铅和氧化加氢喹啉。也可以像硅酸铅极其精细地悬浮在颜料那样地把金属加进去。如若金属像化合物或络合物那样地与涂料浆液一起呈极其分散的状态，那么水溶性金属盐也适于作酯变换的催化剂。在电泳浴中难溶的，但是在电泳之后烘干时能在沉积膜上均分散的催化剂也可采用。

用已知方法能用水稀释的阳离子的碱性树脂可以用酸中和。适用的酸包括甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、柠檬酸、丙二酸、丙烯酸、氨基醋酸、磷酸和甲基磷酸。加的酸量至少要能使阳离子碱性树脂成为溶液的需用量。最好避免使用过量的酸，即中和到100%以上。MEQ值（每100g固体的酸毫克当量）一般在20—80的范围内。

此外，涂料可含有成漆技术中常用的填料，如，孔蚀防止剂、流平剂、消泡剂等。当然所选择的酸要在由酸性到PH值为中性时，不与水产生不必要的反应，也不会引进外来离子，当不能再搅拌的情况下放置时无沉积物析出，也就是，甚至已经放了相当长时间后，涂料再经搅拌能够分散。

为了降低粘度，涂料含有大约20%的有机溶剂，以控制能产生沉积的地方的电压，并改进沉积物的附着力和流平性。

要尽可能保持有机溶剂的低含量，特别要低于重量的15%，最好低于重量的10%。使用的溶剂有醇类，乙二醇醚类，酮醇类。可选用这些溶剂上有不同长度脂肪烃或芳香烃链的物质。选择溶剂时，要记住组份（B）不是水溶性的，而且，非水溶性溶剂比例可以促进和稳定其分散性。溶剂含量增加有损于整个抓附性能并可产生涂布过量的弊病。

另一方面，溶剂含量的减少也会降低沉积涂布的厚度。非水溶性溶剂在这方面比水性溶剂影响更大。组份（A）所需的质子惰性溶剂可用其它溶剂代替。要求条件是产品制成后将质子惰性溶剂蒸馏除去。

按本发明的涂料经水稀释后的固含量宜以重量的5—50%为宜。如果把漆调到比较高的固含量，比如重量的25—50%，最好是重量的30—45%，那么所得的烘干漆就可用水稀释，而且可用于浸入法、喷涂法、滚涂法等目的上。倘若把漆稀释到固体重量的5%—30%上，比如重量的10—20%，它就能适用于电泳沉积。电泳沉积浴要不停的搅拌以保持阳极表面的温度均匀，并防止如颜料等不溶性的分散物沉淀下来。按已知的方法，在这个技术领域里的通过质子化可使基料变为“水溶性”。这就意味着在极其精细地悬浮下不出现沉淀。这就是在文献中常说的“水稀释性”。漆的PH值一般是5.0—7.0，可选用5.5—6.5。如果PH太低，酸就容易腐蚀容器和管件的铁质。

进行电泳沉积最好不得早于电泳浴制好后的24小时。在这期间连续进行搅拌，以保证分布均匀。使用的阳极是电导体，电极可用无腐蚀性的不锈钢或石墨。

按已知的电泳沉积方法把在阴极和阳极都要涂的物件浸到水浴里。任何金属导体部件如铜、铝、锡、锌、铁或这些金属合金制的部件都可涂布。沉积时浴槽保持在15—35℃为宜。固体沉积的温度、时间和电压的选择要使沉积层厚度适应尔后水淋洗和在160—2000℃烘干的需要。例如，涂层厚度随涂层时间和沉积电压的增加而增加。如果金属导体部件和相对电极之间电流是50—500V的，那么水稀释的碱性树脂在阴极上沉积，同时还携带着不溶于水的变联剂、颜料、催化剂等。在此过程中，颜料对合成树脂在沉积膜上的比可能变得对颜料有利。同时，在浴中累积了水和中和使用的酸。因此，浴槽中必须再装进

去浓漆以补偿量比的变化。这种调整也可以通过适当的设备诸如，电渗析所使用的那些设备来完成。

按本发明，用水稀释的稠基料按一般方法着色，即，固含量为重量的85—50%在球磨机、三辊机或混砂机里。为此目的使用的普通颜料填料、防腐剂和漆助剂，在从酸性到中性介质中都不得与水的任何不必要的反应，不得引进任何水溶性外来离子。在老化过程中，也不得有再进行搅拌时不能悬浮起来的沉淀产生。此种漆特别适于金属的电浸渍喷漆。在180℃，烘干30分钟后得到光亮、平滑、粘着性好、弹性好、耐腐性的漆膜之用。着色的基料其比率取决于基料的分散性和粘度一般都在0.1:1—1.5:1的范围内

予制品 I (含有 基的二胺)

将190克的己二胺—(1, 6)在惰性气体中加热到100℃，三小时内加入833 Cardura E (注册商标)在冷却下借放热反应，维持在100~110℃。反应混合物搅拌4小时，冷却到40~50℃，把168克三甲基—六甲基二异氰酸酯在两小时内，慢慢滴加进去，维持温度60℃，经1小时。再于80℃，经1小时。在这个阶段检查不出有NCO游离基存在，然后维持反应混合物，用

1. 2—亚乙基二醇—乙基醚稀释到重量的90%。

予制品 II (含有酰氨基的二胺)

将178.5克的己二胺—(1, 6)和431.3克的含有微量单位脂肪酸，将大约80%的二聚物和20%的三聚物连续加热到约155~220℃，在此过程中水连续分解出来。当酸值是0.5 mg KOH/每克固体树脂时缩合就完成了。冷却到105℃以后，把390克 Cardura E (注册牌号)于约2小时内慢慢加进去，反应混合物在此温度下保持3小时。

胺值 83 mg KOH/每克固体树脂

予制品Ⅲ (含有 基的二胺)

将 644 g Cardura E (注册商标) 在 100℃ 下逐滴加至 295 g 己二胺—(1, 6) 中, 用 800 g 无水的甲基异丁基酮稀释后, 反应的混合物冷却到 25℃, 将 260 g 甲苯基二异氰酸盐的异构混合物逐滴加入, 在强烈搅拌下于 25—30℃, 经 6 小时, 再经 2 小时后, 反应的混合物加热到 50—60℃ 使反应完成, 溶剂在真空下蒸馏除去。

固含量 91.8% 按重计 (1 小时, 150℃) 树脂 A₁

以双酚 A 为基础的环氧树脂 438.6 g, 其环氧树脂当量为 465 于 55℃ 溶解在 248 g 1, 2—乙二醇单乙醚, 然后把 31.8 g 的二乙醇胺逐滴于约 15 分钟时间加入, 温度约可上升到 60℃, 1 小时后, 把 265.8 g 予制品 I 和 15.4 g 的二甲基—氨基丙醇胺于 5 分钟时间内加进去, 1 小时以后, 反应温度保持在 85~90℃, 经 1 小时, 然后于 120℃, 再经 1 小时。

最终数值: 固含量 67.6% 按重量计 (加热到 180℃, 40 分钟后)

粘度 2.2 (用 1, 2—乙基二醇—单乙基醚
稀释到重量的 50%)

胺值 81 mg KOH/每克固体树脂

碱性树脂 A₂

以双酚 A 为基础的环氧树脂 2172 克, 其环氧当量值为 480, 在约 50℃ 温度下溶解到 1160 克 1, 2—乙二醇—单乙基醚中, 然后在 15 分钟内将 191.6 g 的二乙醇胺滴加进去, 在加入时候, 尽管有冷却, 温度仍升到 62℃, 约 1.5 小时后, 在 20 分钟内将

4 1 7. 2 克的予制品 II 和由 2 1. 6 克乙二醇单乙基醚和 4 3. 2 克 N, N—三乙基—1, 2—乙二醇的混合物依次加入, 一小时后, 将反应混合物加热到 8 0℃, 并在该温度下保持 1 小时, 然后温度升到 1 2 1 2 0℃, 一个小时以后反应完成, 将混合物冷却、过滤。

最后的数值:

固含量: 7 2 % 按重量计

粘 度: 6. 7 泊 (在 1. 2—乙二醇单乙基醚中 5 0 / 5 0)

胺 值: 6 2 m g K O H / 克固体树脂

碱性树脂 A₂:

将以碱性树脂 A₂ 为基础的环氧树脂 2 1 7 2 克在大约 5 0℃ 的温度下溶于 1 1 6 0 克 1, 2—乙二醇单乙醚中, 约在 1 5 分钟内将 1 9 1. 6 克的二乙醇胺加入, 通过冷却将温度的上升控制在最高为 5 4℃。大约 1. 5 小时以后, 加入 4 0 4 克予制品 III, 2 6. 4 克 1, 2—乙二醇单乙醚和 4 6. 4 克二甲基氨基丙醇胺, 如实验 A₂。反应的混合物逐渐完成。

最后的数值:

固含量: 7 1. 7 % 按重量

粘 度: 1. 8 泊 (于乙二醇单乙醚 5 0 / 5 0 中)

胺 值: 7 0 m g K O H / 克固体树脂

变联剂 B 1

1 2 4 8 克的 C a r d u r a E (注册商标) 在惰性气体下加热到 1 0 0℃, 把 4 6 0. 8 克的偏苯三酸酐, 在强烈的搅拌下分为几份加入, 借放热反应使反应混合物加热到 1 9 5℃。当树脂呈清晰状态时, 冷却到 1 4 5℃, 加入 1. 8 m l 苄基二甲胺作为催化剂。当达到酸值为 2 m g K O H / 克固体树脂时, 将反应混合物冷却到 1 0 0℃, 用

7 1 2 克乙二醇单丁醚稀释。

最后的数值：

固含量： 67.5 %按重量（加热到 180℃ 40 分钟后）

粘 度： 0.9 泊（用乙二醇单丁醚稀释到重量的 50 % 以后）

酸 值： 2.3 mg KOH / 克固体树脂

变联剂 B 2

由 108 克羟乙基丙稀酸酯，81.8 克的 2.4- 和 2.6- 甲
苯二异氰酸酯的混合物，3 滴三乙基胺和 2.1 克乙二醇二甲醚的混合
物，于 60℃ 加热 5 小时。加入 1 克氢氧化钾溶液（30 % 甲醇液）和
128 克丙二酸二乙酯。混合物在第二阶段，在 120℃ 加热 6 小时，
双键部份少于 0.2 %。将反应的混合物用乙二醇单乙醚稀释到固含量
按重量为 90 %。可得到从中黄到深黄色高粘度的清晰液体。

例 1 236 克碱性树脂 A₁ 以 59.2 克变联剂 B 1 和 1.3 克
乙酞丙酮酸铁（Ⅲ）混合，用 6 克 酸部分地中和，用脱离子水慢慢地
稀释到 2 升。

浸浴的数据：见表 1

漆膜从阳极浸渍浴中在阳极沉积在磷酸锌处理的钢板上，用水冲洗
并且在高温下固化（物体温度为 180℃，20 分钟）。

例 2

331.5 克碱性树脂 A₂ 与 62.3 克变联剂 B₂，4.4 克变
联剂 B 1 和 5.8 克辛酸铅（72 %）混合，然后用 13.5 克的乳酸
部分中和 而且用脱离子水慢慢地稀释到 2 升。

浸浴数据：见表 1

漆膜从阳极的浸渍浴中在阳极沉积在磷酸锌的钢板上，用水冲洗，

在高温下固化（物体温度为 175℃，15 分钟）

例 3

223 克碱性树脂 A₃ 与 59 克变联剂 B 1 和 6 克辛酸铅（72%）混合，用 4.1 克甲酸部分地中和，用脱离子水慢慢稀释到 2 升。

浸浴数据：见表 1

沉积方法同例 2

对比碱性树脂（按照 EP-A-O 012 463 例 I b）将 21 克二乙醇胺 10.2 克 3-（N，N-二甲基氨基）-丙胺和 61.6 克 1,6-二氨基己烷和 Cardura E10[®] 的加成物和有支链的烷羧酸 R 的缩水甘油酯，加到由 283.2 克的双酚 A 为基础，其环氧当量为 472（Epikol 100[®]）的聚缩水甘油醚溶于 161 克乙二醇单丁醚的溶液中。

上述加成物是由 116 克 1,6-二氨基己烷和 500 克 Cardura E 10 于 880℃ 经 3 小时制成的。聚醚和胺的混合物在搅拌下加热到 85—90℃ 4 小时。最后将混合物加热到 120℃ 经 1 小时，使反应完成，环氧含量为零。

胺值：89 mg KOH / 克固体树脂

表 1				
	比较	例 1	例 2	例 3
固体含量 按重量	10%	10%	15%	10%
电导系数 $\mu s cm^{-1}$	1630	1324	864	1230
M E O s 值	45	50	40	45
P H	5.6	5.9	5.7	5.7
沉积电压 2min v	240	190	160	210
漆膜厚度 μm	15—16	20	23	21
埃克森克挤压 mm	6.1	8.7	9.3	8.3
K O n i g 硬度 mm	195 "	192 "	165 "	202 "
外观	平滑无流动的缺陷	平滑有光泽	平滑有光泽	平滑无流到缺陷

固含量：70.4% 按重量

对比例

将219克的碱性树脂与59克变联剂B1和6克辛酸铅(72%)混合，用4.1克甲酸部分地中和，用脱离子水慢慢地稀释到2升。

为了进行石凿试验和聚氯乙烯的粘度试验分别将使用的基料制成颜料—基料比例为0.1~1.0含有一定量炭黑的灰色二氧化钛色素。这种涂料用硅酸铅和辛酸铝作催化剂，其重量按铅量计算，以固体基料含量计算为2.5%。

石凿实验是按DIN 55995进行的，即以各种车辆制造厂大量生产所使用的可以匹配调整的组合涂层，采取单一石凿试验和多石凿试验两种方法并对填料与电浸渍底漆之间和底漆与磷酸盐处理金属板之间的两种碎落量进行评定。例1至例3的碎落均为对比材料的一半。

为了测量PVO的附着性，在固化的电浸渍底漆上喷涂一厚层适当调整的PVO有机溶胶，填料则受热胶凝。经过通常的腐蚀—保护试验处理后，试样进行试验以确定PVO涂层是否能从底层剥离，如果是这样的话，是什么力量使其剥离的，例1至例3对一些事例作了比较并提出不同PVO商品的改进措施。

勘 误 表

CPC1856086

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
权利要求书	1	1—2	防腐剂	阻蚀剂
		6	羟基数	羟基值
		7	胺的数目	胺值
		8	变联剂	交联剂
		9	变换(二处)	交换
		10	活性基的酯数是 30—5000	活性酯基的酯值为 30—500
		11—	但是合成树脂……	但是,在碱性介质中于
		12	可与羟基反应。	140℃以上可与合成树脂基料(A)的羟基和伯胺和/或仲胺基反应。
		13— 14	化和物	化合物
		倒4	氨基或基	酰氨基或脲基
		倒1	2个基	2个脲基
说明书	1	2	涂布浆胶	涂料
		及其他地方		
	1	3	浸渍能力	沉积能力
		4	防腐剂	阻蚀剂
		15后		本发明还用这种涂料供
		加上		在电导基体上进行阴极沉积涂漆的生产。
		倒6	磷处理	磷酸盐处理
		倒2	DE—A—20 57 999	DE—A—20 57 799
	2	倒5	巨羧酸	多元酸
		倒3	新戊醇	新戊二醇

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	3	4 以后的式子	$\text{CH}_2-\text{CR}^1-\text{RR}^2-\text{C}-\text{O}-$ $\quad \quad \quad \backslash \quad /$ $\quad \quad \quad \text{O}$	$\text{CH}_2-\text{CR}^1-\text{R}^2-\text{C}-\text{O}-$ $\quad \quad \quad \backslash \quad /$ $\quad \quad \quad \text{O}'$
	4	2	R ³ = 分子,	R ³ = R ¹ , 分子, 性能上可获得意想不到的改进。
		6	酰胺基和/或基基团。	酰胺基和/或脲基团
		10	乙二酸	己二酸
		11	叔厂基	叔丁基
		倒6	或 烷羧酸	或吡咯烷羧酸
		倒5	含有 基的二元胺	含有脲基的二元胺
		倒2	亚 基二异氰酸酯	甲苯二异氰酸酯
	5	6	双官能作用	已除去官能作用
		8	和一个伯氨基的二氨基烷,	和一克分子己烷-1,6-一二胺的反应产物中而形成的加成产物。温度逐渐升到 50~125℃ 使反应完成。如所用的二氨基烷中有一个仲氨基则可
	5	14	氰 酯 缩二。	氰脲酸酯 缩二脲。
		19	分子量是 5	分子量是
	6	6	70-15℃	70-150℃
		倒8	依于	低于

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	7	1	很强的 水性	很强的亲水性
		2	能变换的	能交联的
		5	变换剂 B	交联剂 B
		10	移到阴极上	移到阳极上
		13	案电性	亲电性
		8 12	三苯六酞酐	偏苯三甲酞酐
	9	1	丙二酸酯	丙二酸二乙酯
		倒3	乙基乙烷酸	2-乙基己酸
		倒1	8-羟基喹 8 金属	8-羟基喹啉与金属
	10	4	辛酸铅和氧化加氢	辛酸铅和氧化加氢喹啉
			喹啉	锌。
		11	甲基磷酸	烷基磷酸
		倒1	坏住	坏处
	11	9	阳极表面	阴极表面
		倒6	要使沉积层厚度适	要使沉积层在水淋洗和
		—5	应尔后水淋洗和在	在 160—200 ℃ 烘干后
			160—2000 ℃ 烘干	得到所需的厚度。
			的需要。	
	12	倒4	电流是 50—500 V	电压为 50—500 V 时通
			的，	入电流
	12	11	含有 苯的二胺	含有脲基的二胺

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	12	18及 其它 地方	1, 2-亚乙基二 醇-乙基醚	乙二醇-单乙基醚
	13	2	含有 基的二胺	含有脲基的二胺
		倒 8	2·2	2·2 泊
	14	2	N, N-三乙基-	N, N-二乙基
		3	温度升到 1 2	温度升到
	15	9	2·1 克	21 克
		15	用 6 克 酸	用 6 克醋酸
		18	漆膜从阳极浸渍浴 中在阳极沉积	漆膜从阴极浸渍浴中 在阴极沉积。
	18	倒 6	均为	约为