

[51] Int. Cl⁶

C09D 5/44

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97197826.3

[43]公开日 1999年9月29日

[11]公开号 CN 1230204A

[22]申请日 97.8.25 [21]申请号 97197826.3

[30] 优先权

[32]96.9.14 [33]DE [31]19637559.2

[86]国际申请 PCT/EP97/04624 97.8.25

[87] 国际公布 WO98/11169 德 98.3.19

[85]进入国家阶段日期 99.3.11

[71]申请人 巴斯福涂料股份有限公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 W·布里斯尔 N·兹达尔

U·斯特拉斯 W·约克 K·阿尔特

H-J·斯特艾伯格

J·A·吉尔伯特

[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 黃澤雄

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水性电沉积涂料、其在涂布导电基材方法中的应用以及银离子和/或元素银在水性电沉积涂料中的应用

[57]摘要

本发明涉及具有一定量的元素银和/或银离子的基于水性粘合剂溶液和/或粘合剂分散液的水性电沉积涂料,其特征在于其有机溶剂的含量低于5%重量,以该电沉积涂料的总重计。本发明还涉及制备该电沉积涂料的方法、其在涂布导电基材法中的应用,以及银和/或银离子作为杀生物剂在用于电泳涂布法的各水性组分中的应用。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 具有一定量浓度的银离子和/或元素银的基于水性粘合剂溶液和/或粘合剂分散液的水性电沉积涂料, 其特征在于该电沉积涂料的有机溶剂的含量低于5%重量, 以该电沉积涂料的总重计。

2. 权利要求1的电沉积涂料, 其特征在于已向该电沉积涂料中以银盐水溶液形式加入银和/或银离子。

3. 权利要求1或2的电沉积涂料, 其特征在于它是阴极可沉积的。

4. 权利要求1 - 3中任一项的电沉积涂料, 其特征在于它含有银离子, 其金属离子浓度为0.1 - 20mg, 优选大于1 - 小于10mg, 特别优选2 - 7mg, 都是以每千克该电沉积涂料计的。

5. 权利要求1 - 4中任一项的电沉积涂料, 其特征在于该电沉积涂料含有作为粘合剂的阳离子胺改性的环氧树脂。

6. 制备权利要求1 - 5中任一项的电沉积涂料的方法, 其特征在于: 把银离子和/或元素银, 优选以水性银盐溶液形式, 加入到水性粘合剂溶液和/或粘合剂分散液和/或颜料膏和/或电沉积涂料中。

7. 涂布导电基材的方法, 其中:

- (1) 把基材浸渍在水性电沉积涂料中,
- (2) 连接该基材作为一个电极,
- (3) 通过直流电把膜沉积到该基材上,
- (4) 把该基材从电沉积浴中取出, 以及
- (5) 烘烤该沉积膜,

其特征在于使用权利要求1 - 5中任一项的电沉积涂料。

8. 权利要求7的方法, 其特征在于该方法在涂覆车身和其零部件时用于多层涂覆整饰的打底、或在工业整饰领域的零部件涂覆中用于多层涂覆的打底、或作为单层涂覆整饰。

9. 银和/或银离子作为杀生物剂在水性组份中的应用, 这些水性组份用于电泳涂布法中、优选用于阴极电泳涂布法中。

10. 权利要求9的应用, 其特征在于银和/或银离子作为杀生物添加剂

用于电泳可沉积合成树脂的水溶液和/或分散液、水性电沉积涂料和/或阳极电解液和/或超滤液和/或再循环材料中。

11. 权利要求 9 或 10 的应用，其特征在于该水性电沉积涂料的有机溶剂含量低于 5%重量，以该电沉积涂料的总重计，和/或其特征在于使用银离子和/或银的金属离子浓度为 0.1 - 20ppm，优选大于 1 - 小于 10ppm，每一种情况都是基于该电沉积涂料的总重计。

说明书

水性电沉积涂料、其在涂布导电基材方法中的应用
以及银离子和/或元素银在水性电沉积涂料中的应用

本发明涉及含有银离子和/或元素银的水性电沉积涂料、其在涂布导电基材方法中的应用、以及银离子和/或元素银在水性电沉积涂料中的应用。

在水性涂料组合物和用于制备这些涂料组合物的各水性组分中，如粘合剂分散液、颜料膏等中，例如，人们希望有最小的溶剂含量，特别是从环保角度考虑。然而，除了达到减少环境污染这一所需要的效果外，减少溶剂含量也产生了一些问题。例如，这些水性体系中的细菌和/或真菌感染的程度增加。

在电沉积涂料领域中，例如，装有电沉积涂料的罐中的细菌和/或真菌的感染是一个很严重的问题。然而，也会发生电沉积涂布法中所用的其它组份，如超滤液、再循环的材料、阳极电解液、补充材料等中的细菌和/或真菌感染这些问题。这会产生许多问题，如沉积膜的表面缺陷、流平性变差、电沉积涂料的凝聚等。

因此已采取了各种措施来提高电沉积涂料的耐细菌性。然而，本文的问题在于：在达到所希望的杀细菌和/或杀真菌的效果的同时，决不能损害该电沉积涂料的其它性能。

为了提高耐细菌性，例如，可用不易生物降解的酸如乙酸、甲酸或无机酸来代替常用来中和粘合剂的乳酸。然而，这种酸的改变通常不足以消除由细菌和/或真菌感染引起的问题。

也可以向电沉积涂料中加入杀生物添加剂，如甲醛或异噻唑啉酮。另外也可以向所用的粘合剂中引入杀细菌结构。

然而，改性粘合剂来得到杀细菌和/或真菌效果，象加入杀生物添加剂一样，可能会降低电沉积涂料的其它性能。另外，也可能存在被抗该改性的粘合剂的细菌或真菌感染的电沉积涂料。这就需要粘合剂适应这些新

型的细菌和/或真菌，这耗时且成本高。

从 DE - A - 27 51 498 中可知：向阴极可沉积的电沉积涂料中加入呈盐形式的硝酸根离子或亚硝酸根离子，以避免阳极腐蚀。用于此目的盐，通常是相应的碱金属盐或碱土金属盐。然而，DE - A - 27 51498 也介绍了为此目的向电沉积涂料中加入硝酸银或亚硝酸银，因为通过氯化银的沉淀这同时导致了可溶性氯离子的结合。根据 DE - A - 27 51 498，硝酸根和/或亚硝酸根离子的用量为 5 - 4000mg/L 的电沉积涂料，对应于这个量约两倍的银离子浓度。

另外，从 DE - A - 24 57 437 中可知，向阴极可沉积电沉积涂料中加入呈溶解的金属盐的金属离子，以提高耐腐蚀性和对金属表面的粘附性。在 DE - A - 24 57 437 中例举的适宜金属离子的例子为：银离子，也可是铜离子、钴离子、镉离子、镍离子、锡离子和铈离子。在这种情况下，电沉积涂料中金属离子的含量为 1 - 2000ppm，以存在于电沉积涂料中的阳离子成膜剂计。

然而，DE - A - 24 57 437 和 DE - A - 27 51 498 没有介绍电沉积涂料的细菌感染问题，也没有介绍银离子在电沉积涂料中的杀生物效果。另外，在这两篇文献中所述的电沉积涂料有很高含量的有机溶剂：约 7%(重量)，以电沉积涂料的总重计。在这之外，这些文献所介绍的电沉积涂料还含有甲醛。由于有甲醛和高含量的溶剂，这些电沉积涂料的细菌和/或真菌感染问题就不是通常要求的问题。

因此，本发明的目的在于提供具有耐细菌和/或真菌的用于电极沉积涂布法中的各水性组份，如电沉积涂料、阳极电解液、补充材料等。同时本发明要确保：与相应的未改性电沉积涂料相比，该电沉积涂料的其它性能几乎不或完全不受到损害。

通过具有一定含量的银离子和/或元素银的基于水性粘合剂溶液和/或粘合剂分散液的水性电沉积涂料，令人吃惊地实现了本发明的目的。这些电沉积涂料的特征在于其有机溶剂的含量低于 5%重量，以该电沉积涂料的总重计。

本发明还涉及制备该电沉积涂料的方法、其在涂布导电基材方法中的

应用、以及银离子和/或元素银作为杀生物剂在电泳涂布法中所用的各水性组份中的应用。

在大量已知的杀细菌剂和杀真菌剂中，意外地且无法事先预测到：仅仅使用呈溶解的银盐形式的银离子和/或元素银作为杀生物剂，得到了具有非常好耐细菌性和耐真菌性的电沉积涂料，并且加入银离子和/或元素银没有损害该涂料的其它性能。

另外，意外地发现：甚至在很低银浓度或银离子浓度，0.1 ~ 20ppm下，以该电沉积涂料的总重计，也可以达到足够的杀生物效果，而其它的杀生物剂在电沉积涂料中必须使用高得多的浓度。另外，为了其它一些预定的用途，如避免阳极腐蚀或提高耐腐蚀性，银盐(如硝酸银)通常以高得多的浓度用于电沉积涂料中。然而，当然银离子也可以高得多的浓度用于本发明的电沉积涂料中作为杀生物剂。银离子和/或银特别适宜于作为添加剂用于仅有很低溶剂含量的电沉积涂料中。

银离子和/或银可用作杀生物剂，用于所有本身已知的水性电沉积涂料中。因此，适宜的电沉积涂料是那些可沉积在阳极、但更优选可沉积在阴极的那些材料。除了常用的粘合剂（水分散液和/或溶液）以及如果需要还有交联剂外，该电沉积涂料还可包括常用的颜料和/或填料，以及如果需要还有添加剂和/或催化剂。

含有阴离子基并可用于本发明的阳极可沉积的电沉积涂料粘合剂和涂料（AED漆）是已知的并描述在 DE - A - 28 24 418 中，例如，其包括基于聚酯、环氧树脂酯、聚（甲基）丙烯酸酯、马来酸酯油或聚丁二烯油的粘合剂。该粘合剂带有例如 - COOH、- SO₃H、和/或 PO₃H₂ 基团。中和至少一些这些酸基后，这些树脂可转移到水相。该涂料也可含有常用的交联剂，如三嗪树脂、含有可转移酯化和/或可转移酰胺化的基团或封闭的聚异氰酸酯的交联剂。

关于可阴极沉积的合成树脂，该阴极可沉积的电沉积涂料原则上可含有适宜于水性电沉积涂料的任何水性阴极可沉积合成树脂。可用于 CED 涂料的交联剂和粘合剂的例子描述在 EP - A - 82 291, EP - A - 234 395、EP - A - 209 857、EP - A - 227 975、EP - A - 178 531、

EP - A - 333 327、EP - A - 310 971、EP - A - 456 270、EP - A - 261 385、EP - A - 245 786、EP - A - 414 199、EP - A - 476514、DE - A - 33 24 211 和 US - A - 3,922,253。

这些电沉积涂料优选含有阳离子、胺改性的环氧树脂作为阴极可沉积的合成树脂。这类合成树脂是公知的并描述在：例如，DE - A - 35 18 770、DE - A - 35 18 732、EP - B - 102 501、DE - A - 27 01 002、US - A - 4,104,147、EP - A - 4090、EP - A - 12 463、US - A - 4,031,050、US - A - 3,922,253、US - A - 4,101,486、US - A - 4,038,232 和 US - A - 4,017,438 中。这些专利文献也详细介绍了阳离子、胺改性的环氧树脂的制备。

术语阳离子、胺改性的环氧树脂指的是下列物质的阳离子反应产物：

- (α) 改性或未改性的多环氧化物，和
- (β) 胺，以及，如果需要的话，
- (γ) 多元醇、多羧酸、多胺或多硫化物。

这些阳离子、胺改性的环氧树脂的制备可为反应组分(α)、(β)和(γ)(如果需要的话)，如果需要，接着质子化。然而，也可以让未改性的多环氧化物与胺反应，并在该生成的胺改性环氧树脂上进一步进行改性。

术语多环氧化物指的是在分子中具有两个或更多环氧基团的化合物。

特别优选的组份(α)是可通过下面物质反应而制得的化合物：

- (i) 二环氧化合物或环氧当量低于 2000 的二环氧化合物的混合物与
 - (ii) 在给定的反应条件下相对于环氧基是单官能反应的并含有一个苯酚基或硫醇基的化合物，或这类化合物的混合物，
- 组分(i)和(ii)的用量摩尔比为 10 : 1 - 1 : 1，优选 4 : 1 - 1.5 : 1，且组分(i)与(ii)的反应在 100 - 190 °C 下进行，非必要地在存在催化剂下进行(参见:DE - A - 35 18 770)。

另外，特别优选的组分(α)是如下制备的化合物：在 100 - 195 °C 下、非必要地存在催化剂下，在单官能反应性引发剂(其带有一个醇 OH 基、苯酚 OH 基或 SH 基)的引发下，把二环氧化合物和/或二环氧化合物的混

合物，以及如果需要的话，还有至少一种单环氧化物一起加成聚合到环氧树脂上，其中二环氧化合物与引发剂加入的摩尔比大于2：1 - 10：1(参见：DE - A - 35 18 732)。

可用于制备特别优选的组分(α)且本身也是组分(α)的多环氧化物是多酚的多缩水甘油醚，其可通过多酚和表卤代醇来制备。特别优选加以使用的多酚的例子为双酚A和双酚F。另外，4,4'-二羟基苯酮、1,1-双(4-羟基苯基)-乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷、2,2-双(4-羟基-叔-丁基苯基)丙烷、双(2-羟基萘基)甲烷、1,5-双羟基萘和可溶可熔酚醛树脂也是适宜的。

其它适宜的多环氧化物是多元醇，例如，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、甘油和2,2-双(4-羟基环己基)-丙烷的多缩水甘油醚。也可以使用多羧酸的多缩水甘油酯，这些多羧酸例如为：草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二酸、2,6-亚萘基二羧酸和二聚的亚油酸。具体的例子为己二酸缩水甘油酯和邻苯二甲酸缩水甘油酯。

其它适宜的有海因环氧化物、环氧化的聚丁二烯和多环氧化物，其可以通过环氧化烯属不饱和脂族化合物而制备。

术语改性多环氧化物指的是其中至少一些反应基团已与改性化合物反应的多环氧化物。

改性化合物的例子为：

- 含羧基的化合物，如饱和或不饱和的单羧酸(如苯甲酸、亚麻子油脂肪酸、2-乙基己酸、Versatic酸(一种有支链的烷烃羧酸))、各种链长度的脂族、环脂族和/或芳族二羧酸(如己二酸、癸二酸、间苯二酸或二聚脂肪酸)、羟烷基羧酸(如乳酸、二羟甲基丙酸)、和含羧基的聚酯，或
- 含氨基的化合物，如二乙胺或乙基己基胺或含仲氨基的二胺，如N,N'-二烷基亚烷基二胺如二甲基乙二胺，N,N'-二烷基多氧亚烷基胺如N,N'-二甲基多氧基丙二胺、氰烷基化的亚烷基二胺，如双-N,N'-氰乙基乙二胺、氰烷基化的多氧基-亚烷基-胺，如双-N,N'-氰基乙基多氧基丙二胺、多氨基酰胺，如Versamide，特别是二胺(如六亚甲基二胺)

与多羧酸(特别是二聚脂肪酸和单羧酸,尤其是脂肪酸)反应产物,其含有末端氨基;或一摩尔二氨基己烷与两摩尔的单缩水甘油醚或单缩水甘油酯、特别是支链的脂肪酸(如 Versatic 酸)的缩水甘油酯的反应产物),或 - 含羟基的化合物,如新戊二醇、双乙氧化新戊二醇、羟基新戊酸新戊二醇酯、二甲基海因 - N,N'-二乙醇、己烷 - 1,6 - 二醇、己烷 - 2,5 - 二醇、1,4 - 双 - (羟甲基)环己烷、1,1 - 异亚丙基双 - (P - 苯氧基) - 2 - 丙醇、三羟甲基丙烷、五季戊四醇或氨基醇,如三乙醇胺,甲基二乙醇胺或含羟基烷基酮亚胺,如氨基甲基丙烷 - 1,3 - 二醇甲基异丁基酮亚胺或三(羟甲基)氨基甲烷环己酮酮亚胺,以及聚乙二醇醚、聚酯多醇、聚醚多醇、聚己内酯多醇、聚己内酰胺多醇,其具有多种官能度和分子量,或 - 饱和或不饱和脂肪酸甲酯,其在甲基钠存在下用环氧树脂的羟基转移酯化。

关于组分(β),可以使用伯胺和/或仲胺。

该胺应优选是水溶性化合物。这些胺的例子为单 - 和双 - 烷基胺,如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙基胺、甲基丁基胺等。也适用烷醇胺,如甲基乙醇胺、二乙醇胺等。二烷基氨基烷基胺也是适宜的,例如,二甲基氨基乙胺、二乙基氨基丙胺、二甲基氨基丙胺等。也可以使用含酮亚胺基的胺,例如,二亚乙基三胺的甲基异丁基二酮亚胺。在大多数情况下使用低分子量的胺,但也可以使用高分子量的单胺。

胺也可以含有其它基团,但这些基团应不干扰该胺与环氧基团的反应并不应引起该反应混合物凝胶。

优选用仲胺作为组分(β)。

对于在水稀释性和电沉积中所必要的电荷可用水溶性酸(如硼酸、甲酸、乳酸、优选乙酸)质子化而得到。另外一个引入阳离子离团的可能性,是组分(α)的环氧基团与胺盐反应。

组分(γ)使用多醇、多羧酸、多胺或多硫化物,或这些类物质的混合物。基于这种考虑的多醇包括二醇、三醇和高级聚合物多元醇,如聚酯多醇和聚醚多醇。适宜组分(γ)的进一步详细介绍和其它例子可参见 EP - B2 - 301 293,具体是第 4 页, 31 行至第 6 页 27 行。

含在电沉积涂料中的阴极可沉积的合成树脂通常是自交联和/或加有交换剂或数种交联剂的混合物。

可自交联的合成树脂可通过如下制得：向合成树脂分子上引入反应基团，这些反应基团在烘烤温度下彼此间相互反应。例如，封闭的异氰酸酯基团可引入到含羟基和/或氨基的合成树脂中，这些基团在烘烤温度下解封闭且与羟基和/或氨基反应，形成交联的漆膜。可自动交联的合成树脂可如下制备：例如，含羟基和/或氨基的合成树脂与部分封闭的聚异氰酸酯反应，该异氰酸酯每个分子平均含有一个游离的 NCO 基团。

该电沉积涂料原则上可含有适宜于电沉积涂料的所有交联剂，其例子为酚醛塑料、多官能的曼尼期碱、蜜胺树脂、苯并胍胺树脂、封闭的聚异氰酸酯和含有活性酯基的化合物。该电沉积涂料优选含有封闭的聚异氰酸酯作为交联剂。在含有阴极可沉积合成树脂的电沉积涂料中使用封闭聚异氰酸酯长期以来是已知的，并详细描述在特别是上面引用的专利文献中，例如 EP - B2 - 301 293，第 6 页，38 行至第 7 页 21 行。

可通过通常公知的方法制备该新的电沉积涂料。阴极可沉积粘合剂的合成可通过公知方法(参见，例如 DE - C 27 01 002，等)在有机溶剂中进行。生成的粘合剂溶液或分散液以中和后的形式转移到水相中。

在本发明的电沉积涂料中，银离子通常以银盐和/或银配合物的形式、优选以(可溶性)银盐形式加以使用。本发明中，银离子优选以相应盐或配合物的水溶液形式加入。通常本文所用的银盐是那些可易得到的盐。可提到的适宜的银盐的例子为：硝酸银、硫酸银、亚硝酸银和有机酸的银盐，如乙酸银。然而，使用银的配合物也是可能的。通常，如果在加入这些银盐后，银作为不溶性盐(如氯化银)或元素银沉淀出，不会影响杀生物效果。通常，也可以使用呈低溶解度盐形式的银，如氯化银，或组合银盐形式的银，如氯化银和颜料，如二氧化钛。在这种情况下，不可否认，只有少量溶解的银离子(如在 ppb 范围内)，但甚至在这种情况下也能达到足够的杀生物效果。

为了达到有效的杀生物作用，甚至使用非常少量的银离子和/或元素银也通常是足够的。因此，银和/或银离子在电沉积涂料中的用量优选为

0.1 - 20ppm, 特别优选大于 1ppm - 小于 10ppm, 更优选 2 - 7ppm, 每种情况都是以电沉积涂料的总重计。这意味着: 在电沉积涂料中, 1000g 电沉积涂料仅有 0.1 - 20mg、优选大于 1 - 小于 10mg、特别优选 2 - 7mg 的银离子和/或银。

然而, 在该电沉积涂料中使用实质上更高含量的银离子和/或银作为杀生物剂也当然是可能的。如果高含量的银离子和/或银不对该电沉积涂料的其它性能产生不希望有的不利影响的话, 在一些情况下使用高达 8000ppm(以该电沉积涂料的总重计)的银浓度或银离子浓度甚至也是可能的。

银和/或银离子可以多种方式加入到电沉积涂料中。具体地, 可把银和/或银离子加入到水性粘合剂溶液和/或粘合剂分散液和/或颜料膏和/或水性电沉积涂料自身中。在这种情况下优选以水性银盐溶液形式加入。但是, 也可以粉末银盐和/或银配合物的形式加入银和/或银离子。

根据工艺设计, 该电沉积涂布工艺常配有超滤工艺。此时, 也可以把银和/或银离子加入到再循环材料、阳极电解液、补充材料和/或超滤液中。当然, 把银离子加入到粘合剂溶液或粘合剂分散液、阳极电解液、补充材料、再循环材料和/或超滤液中也在这些组分自身中产生抗细菌和真菌性, 其不仅只是生成的电沉积涂料。

银盐和/或银配合物等的量的选择通常不取决于加入的类型, 从而使生成的电沉积涂料含有所希望量的银和/或银离子。然而, 也可以使每种情况下电沉积涂料中各组分的银含量和/或银离子含量单独存在且彼此独立。例如, 仅希望电沉积涂料的单独组分(如粘合剂分散液、颜料膏、阳极电解液、补充材料、再循环材料等)有抗细菌和真菌性, 那么银和/或银离子的用量可以为: 例如: 0.1 - 20ppm、优选大于 1 - 小于 10, 并特别优选 2 - 7ppm, 基于各自组分的重量计。

银离子和/或银优选用在低溶剂电沉积涂料中。在本申请中, 该术语是指电沉积涂料含有低于 5%重量, 优选低于 2%重量的有机溶剂, 每种情况下都是基于该电沉积涂料的总重计。

可提到的适宜溶剂的例子为芳烃类, 如二甲苯, 并且也可以是醇类,

二醇醚类和酮类，例如仲-丁醇、正-丁醇、丁基乙二醇、丁基二乙二醇、丙二醇单苯基醚、甲氧基丙醇、乙基乙二醇、乙氧基丙醇、丁氧基丙醇和甲基异丁基酮。

除了上述的各组分外，本发明的新水性电沉积涂料也可含有其它常用涂料组分，如颜料、填料、润湿剂、流平剂、聚合物微粒、防起泡剂、防缩孔添加剂、催化剂等。

该新的电沉积涂料的固体含量通常为 5 - 40、优选 10 - 30、特别优选 15 - 25%重量。

该新的电沉积涂料的非挥发性组分通常包括： 20 - 100%重量、优选 40 - 80%重量可电泳沉积粘合剂或可电泳沉积粘合剂的混合物； 0 - 50%重量、优选 10 - 40%重量的交联剂或不同交联剂的混合物；和 0 - 50%重量、优选 10 - 30%重量的颜料和/或填料。

颜料优选以颜料膏的形式加入到水性粘合剂溶液或粘合剂分散液中。颜料膏的制备是公知的，这里不再详述(参见 D.H.Parker, “表面涂覆技术原理”， Interscience Publishers, New York (1965)等)。

例如，含有季铵基团的环氧化物/胺加成物可用于制备颜料膏。适宜树脂的例子描述在例如 EP - A - 183 025 和 EP - A - 469 497 中。

颜料膏原则上可含有适宜于电沉积涂料的所有填料和/或颜料，例子为二氧化钛、氧化锌、氧化锑、氧化锆、硫酸铅、碳酸铅、碳酸钡、搪瓷、粘土、碳酸钾、硅酸铝、二氧化硅、碳酸镁和硅酸镁、镉黄、镉红、碳黑、酞菁蓝、铬黄、甲苯(toluidyl)红和氧化铁，以及还有抗腐蚀颜料，例如磷酸锌、硅酸铅或有机腐蚀抑制剂。

另外，该电沉积涂料也含有常规添加剂，如 EP - B2 - 301 293 中所述的烷基乙烯基醚的均或共聚物(参见： EP - B2 - 301 293, 第 7 页 21 - 51 行)、聚合物微粒、防缩孔剂、润湿剂、流平剂、抗起泡剂、催化剂等，其量为常用量，优选为 0.001 - 5%重量，基于该电沉积涂料的总重计。

该新的电沉积涂料用于涂布导电基材的方法中，其中：

(1)把导电基材浸渍在水性电沉积涂料中，

- (2)连接该基材作为一个电极,
- (3)用直流电把膜沉积到该基材上,
- (4)把已涂布的基材从电沉积涂料中取出, 以及
- (5)烘烤该沉积的膜。

上述方法是公知的并已广泛使用许多年(也参见上述专利文献)。所用的电压可在很宽范围内变化, 并可以为如 2 - 1000V。然而, 通常的操作的电压为 50 - 500V。电流通常为约 10 - 100A/m²。在沉积过程中, 电流有下降的趋势。一旦该膜沉积到基材上, 就把该已涂布的基材从电沉积涂料中取出并冲洗。接着烘烤该沉积的膜。烘烤的温度通常为 130 - 200 °C, 优选 150 - 180 °C, 且烘烤时间为 10 - 60 分, 优选 15 - 30 分钟。

使用上述方法基本上可以涂布所有导电基材。关于导电基材的例子, 可具体提到金属基材, 如钢、铝、铜等。然而, 如果需要, 也可以涂布其它基材, 如塑料。特别是, 根据本发明, 车身和其零部件, 以及工业涂布的各组件, 如车轮、辐射体(radiator)可用本发明的电沉积涂料涂布。电沉积涂料通常作为多层涂布体系(工业和汽车行业)的底涂部分或作为单层涂布的涂饰层(工业上)。

现参照实施例详细介绍本发明。在这些实施例中, 所有的份数和百分数以重量计, 除非另外说明。

实施例 1

1.1.制备交联剂 V1

把 10462 份基于二苯基甲烷二异氰酸酯、NCO 当量重为 135g/eq 的异构体和更多官能基的低聚体(Lupranat^R M20S, 购自 BASF AG; NCO 官能度约 2.7; 2,2'-和 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量低于 5%)置于氮气氛下的反应器中。加入 20 份二月桂酸二丁基锡, 并滴加 9626 份丁基二乙二醇, 其滴加速度使产物的温度低于 60 °C。加料结束后, 温度保持在 60 °C 60 分钟, 测定 NCO 当量重为 1120g/eq(基于固体分数)。接着在 7737 份甲基异丁基酮中稀释, 并加入 24 份二月桂酸二丁基锡后, 加入 867 份熔化的三羟甲基丙烷, 其加入速度使得产物的温度不超过 100 °C。

结束加料后，让反应继续 60 分钟。在后续的检查中，没检测到还有 NCO 基团。冷却该批料至 65 °C，并同时用 963 份正 - 丁醇和 300 份甲基异丁基酮稀释。固体含量为 70.1%(在 130 °C 1 小时)。

1.2. 制备用于电沉积涂料粘合剂 1 的胺组分的前体(AV1)

在 110 - 140 °C 下从二亚乙基三胺在甲基异丁基酮的 70% 浓度溶液中除去反应水。然后用甲基异丁基酮稀释该生成的溶液，直到其胺当量为 131g/eq。

1.3. 制备粘合剂分散液 1

把 5797 份基于双酚 A、其环氧当量(EEW)为 188g/eq 的环氧树脂与 1320 份双酚 A、316 份十二烷基酚 391 份对 - 甲酚和 413 份二甲苯一起在氮气氛围中在反应器中加热到 125 °C，并把该混合物搅拌 10 分钟。然后加热至 130 °C，并加入 22 份 N,N - 二甲基苄基胺。把该反应混合物保持在这温度下，直至 EEW 达到 814g/eq 值。

然后加入 7810 份交联剂(V1)并把该混合物保持在 100 °C。加入交联剂半小时后，加入 198 份丁基乙二醇和 1002 份仲 - 丁醇。之后，把 481 份前体(AV1)和 490 份甲基乙醇胺的混合物置于反应器中，并把该批料调节到 100 °C。半小时后，把温度升至 105 °C，并加入 150 份 N,N - 二甲基氨基丙基胺。

加入胺 45 分钟后，加入 879 份 Plastilit^R 3060(来自 BASF 的丙二醇化合物)和 45 份常规的聚醚添加剂，该混合物用 490 份丙二醇苯基醚和 196 份仲丁醇的混合物稀释，该生成的批料迅速冷却至 95 °C。

10 分钟后，把 14930 份该反应混合物转移到分散容器中，在该容器中把溶解在 6993 份水中的 455 份乳酸(在水中 88% 浓度)在搅拌下分批加入。该混合物接着均化 20 分钟，然而再用另外 12600 份水稀释。

真空蒸馏除挥发性溶剂，然后代之以等量水。

向这种粘合剂分散液 1 中加入 5ppm 银离子，以该粘合剂分散液的总重计，银离子以硝酸银在去离子水中的 10% 浓度的水溶液形式加入。

分散液 1 的特征如下：

固体含量： 31.9%(130 °C 下 1 小时)

碱含量: 0.69 毫当量/g 固体物

酸当量: 0.32 毫当量/g 固体物

PH: 6.2

粒径: 113nm

1.4. 制备颜料膏 1

1.4.1 制备研磨树脂溶液 1

根据 EP0505 445B1, 实施例 1.3, 第一步, 在 130 °C、存在 4 份三苯基磷下, 把 2598 份双酚 A 二缩水甘油醚(环氧当量(EEW): 188g/eq)、787 份双酚 A、603 份十二烷基苯酚和 206 份丁基乙二醇反应最多到 EEW 为 865g/eq, 来制备环氧化物/胺加成物的有机-水溶液。在冷却过程中, 该混合物用 849 份丁基乙二醇和 1534 份 D.E.R 732(聚丙二醇二缩水甘油醚, 购自 DOW Chemical)稀释, 并在 90 °C 下与 266 份 2,2'-氨基乙氧基乙醇和 212 份 N,N - 二甲基氨基丙胺继续反应。2 小时后, 该树脂溶液的粘度恒定(5.3dPas; 40%强度在 Solvenon^R PM(甲氧基丙醇, 来自 BASF AG)中)。该混合物用 1512 份丁基乙二醇稀释, 并用 201 份冰乙酸部分中和碱基, 用 1228 份去离子水继续稀释, 并出料。通过该法, 得到 60%浓度水性-有机树脂溶液, 其 10%浓度稀释液的 PH 为 6.0。

该研磨树脂溶液 1 用于下面制备膏料。

1.4.2 制备颜料膏 1

首先把 280 份水和 250 份上述研磨树脂溶液 1 预混合。然后, 加入 5 份炭黑、67 份硅酸铝(购自 Englehard 的 Extender Asp 200), 373 份二氧化钛(Ti - PURE R 900, DuPont)和 25 份交联催化剂(氧化二丁基锡), 并在高速溶解搅拌器中混合 30 分钟。然后把该混合物在实验室搅拌磨中分散 1 - 1.5 小时, 直到 Hegman 细度为 12 μ M, 如果需要, 用另外的水调节至所希望要的加工粘度。

1.5. 制备电沉积涂料 1

使用粘合剂分散液 1 和颜料膏 1, 制备下列电沉积涂料:

粘合剂分散液 1 2373g

颜料膏 1 599g

去离子水

2028g

得到的电沉积涂料 1 的固体含量约为 20%，灰份含量为 25%、银含量为约 2.5ppm，基于该电沉积涂料的总重计。

实施例 2

2.1 制备交联剂 V2

用类似于制备聚氨酯交联剂 V1 的方法由二苯基甲烷二异氰酸酯来制备聚氨酯交联剂，(在该情况下，6 mol 异氰酸酯中的 4.3mol 异氰酸酯首先与 4.3mol 丁基二乙二醇反应，其余的 1.7mol 异氰酸酯与三羟甲基丙烷反应。该交联剂 V2 是甲基异丁基酮和异丁醇(重量比 9 : 1)的 80%浓度的溶液。

2.2. 制备水性粘合剂分散液 2

在装有搅拌器、回流冷凝器、内插温度计和惰性气体管线的反应器中，把 682.4 份基于双酚 A、环氧当量(EEW)为 188g/eq 的环氧树脂、198.4 份双酚 A、252.7 份 OH 值为 222 的乙氧化双酚 A(购自 AKZO 的 Dianol 265)和 59.7 份甲基异丁基酮在氮气氛下在 130 °C 下加热。然后加入 1.6 份 N,N - 二甲基苄基胺，把该混合物加热至 150 °C，并维持在 150 - 190 °C 下约 30 分钟。然后冷却至 140 °C。然后加入 2.1 份 N,N - 二甲基苄基胺，维持该温度，直到 EEW 达到 1120g/eq。

然后加入 1011.3 份交联剂 V2，并把温度降至 100 °C。接着，加入 65.4 份二酮亚胺(通过二亚乙基三胺和甲基异丁基酮反应而得，在甲基异丁基酮中 75%浓度)和 59.7 份甲基乙醇胺，把该混合物在 115 °C 下保持 1 小时，直到达到约 6dPa · S 的粘度(甲氧基丙醇中 50%浓度，锥/板粘度计，23 °C)。接着加入 64.8 份 1 - 苯氧基 - 2 - 丙醇，把反应混合物分散在 60.9 份乳酸(88%)、15.2 份乳化剂混合物(1 份丁基乙二醇和 1 份叔乙炔乙二醇(购自 Air Products 的 Surfynol 104)的混合物)和 3026.6 份去离子水的混合物中。真空蒸馏除去挥发性溶剂并代之以等量去离子水。蒸馏后固含量为 37%，该分散液的粒径为 150nm。

向这种粘合剂分散液 2 中加入 5ppm 银离子，以该粘合剂分散液的总重计，银离子以硝酸银在去离子水中的 10 % 浓度的水浓液形式加入。

2.3 制备铈研磨树脂 1

把 15.789 份基于双酚 A、环氧当量(EEW)为 188g/eq 的环氧树脂、5.911 份双酚 A 和 0.570 份壬基酚置于不锈钢反应器中,并在搅拌下加热。在 130℃ 温度下,加入 0.007 份三苯基磷,并在 130℃ 下反应该混合物,直到 EEW 为 760。加入 5.978 份 2-丁氧基丙醇,并把温度降至 80℃。然后加入 3.619 份硫代二乙醇(水中 50%浓度)并搅拌该混合物 15 分钟。加入 3.969 份二羟甲基丙酸和 0.912 份去离子水后,测定酸值。当酸值<5,反应结束。此时分段加入 63.245 份去离子水。(130℃ 下 60 分钟固含量为:28%)。

2.4 制备季胺化的试剂

向 12.240 份二甲基乙醇胺中加入 45.043 份甲代亚苯基二异氰酸酯的 2-乙基己醇单氨酯(90%纯),其加入速度应使得该温度不超过 70℃。该混合物然后用 13.193 份丁基乙二醇稀释,并加入 16.505 份乳酸(88%)和 13.019 份去离子水。该温度升至 90℃。3 小时后,完成该反应。

2.5. 制备含有季胺基团的研磨树脂 2

把 21.073 份基于双酚 A、环氧当量(EEW)为 188g/eq 的环氧树脂、0.770 份二甲苯和 8.189 份双酚 A 置于不锈钢反应器中,并在搅拌下加热。在 130℃ 下加入 0.022 份三苯基磷,在 180℃ 下反应该混合物,直至 EEW 为 740。在 125℃ 下,加入 11.679 份甲代亚苯基二异氰酸酯的二乙基己醇单氨酯(90%)。保持该温度约 2 小时,直至没检测到还有 NCO 基团。用 29.359 份丁基乙二醇稀释后,温度为 75℃,加入 19.189 份上述季胺化的试剂。当酸值<1 时,加入 8.743 份丁基乙二醇(130℃ 60 分钟时的固含量为:56%)。

2.6. 制备颜料膏 2

12.8 份	去离子水
28.3 份	铈研磨树脂 1
2.9 份	研磨树脂 2
5.0 份	硅酸铝增量剂
1.27 份	炭黑

42.2 份 二氧化钛(TI - PURE R 900, DuPont)

25.0 份 氧化二丁基锡

相继把各组份放入高速溶解搅拌器中并混合 30 分钟。接着把该混合物在实验室搅拌磨上分散 1 - 2 小时，直至 Hegman 细度为 12 μ M，如果需要，用另外的水调节该分散液直到所需要的加工粘度。

2.7. 制备电沉积涂料 2

由 479 份去离子水、416 份粘合剂分散液 2 和 105 份颜料膏 2 制备电沉积涂料。得到的电沉积涂料的固含量为 20%，有机溶剂含量约 1%重量，银离子含量约 2.0ppm，每一个都是基于该电沉积涂料的总重计。

实施例 3 - 6

类似于实施例 1 和 2 的粘合剂分散液 1 和 2，来制备粘合剂分散液 3 - 6，粘合剂分散液 3 - 6 不同于粘合剂分散液 1 和 2 之处仅在于：在该情况下，分别向其中加入 2 或 1ppm 银离子，而不是加入 5ppm 银离子，每一个都以该粘合剂分散液的总重计。

比较例 1 - 4

比较例 1 - 4 不同于实施例 1 - 6 之处仅在于：向粘合剂分散液 1 和 2 以及电沉积涂料 1 和 2 中不加入银离子。

沉积结果：

每一种电沉积涂料浴 1 和 2 都表现出基本上与没加银离子而制备的比较例的电沉积涂料浴相同的沉积性能(如流平性和缩孔性)

抗菌性能：

新的电沉积涂料浴和新的粘合剂分散液，象比较例的电沉积涂料和粘合剂分散液一样，用细菌污染的粘合剂处理。

如下用测试试管“Biotest Hycon GK A/HS2 Article No. 931 020，购自 Biotest AG，D6072, Dreieich”，来测试电沉积涂料浴/粘合剂分散液的细菌感染。

为了制备各自的测试液，上述待测试的粘合剂分散液或上述电沉积涂料用无菌(煮沸的)完全脱盐水以水与测试液之比为 10 : 1 稀释。

打开样品管，把测试带(strip)浸渍在测试液中约 2 - 3 秒，然后再把

试管密封。该样品管接着在 30 ℃ 下培育 72 小时。根据目测测试带来评估细菌感染。如果每 ml 克隆形成单位的数(CFU)低于 10^2 ，即低于检测极限，该样品合格。在该测试中，加入 1，2 和 5ppm 银离子(以粘合剂分散液总重计)的粘合剂分散液 1 和 2 中，以及加入约 2.5ppm 银离子(以该电沉积涂料的总重计)的电沉积涂料 1 和 2 中，没检测到细菌感染，而比较例的粘合剂分散液和电沉积涂料的细菌感染明显($CFU > 10^3$)。