(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105637043 B
(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201480056744.3

(22)申请日 2014.10.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105637043 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(30)优先权数据
13189133.5 2013.10.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/072301 2014.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/055805 EN 2015.04.23

(73)专利权人 湛新奥地利有限公司
地址 奥地利韦恩多夫

(72)发明人 W·帕尔 R·费奥拉 F·林泽

(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
代理人 张钦

(51)Int.Cl.
C09D 5/44(2006.01)
C08G 59/18(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)

(56)对比文件
CN 1079236 A,1993.12.08,
CN 102639587 A,2012.08.15,
US 5670441 A,1997.09.23,
CN 1044140 C,1999.07.14,
US 2003021999 A1,2003.01.30,

审查员 魏明勇

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

阳离子水可稀释的粘结剂

(57)摘要

本发明涉及使用阳离子水可稀释的粘结剂，制备阳离子电沉积涂层的方法，所述粘结剂包括水溶性铋盐或螯合物B，和扩链的环氧-胺加合物EA，所述扩链的环氧-胺加合物EA包括由每一分子具有至少两个环氧基的环氧化合物E2，每一分子具有两个环氧基的低摩尔质量环氧化合物E3，由每一分子具有至少两个氨基的胺A1和脂肪酸A4制备的具有至少一个酰胺基和至少一个氨基的一种或多种酰胺基胺A41，每一分子具有至少一个叔氨基，和至少一个伯氨基的胺A3，脂肪酸A4，和具有至少两个酚羟基的酚类化合物A5衍生的部分。

CN 105637043 B

1.一种涂布基底金属的基体的方法，包括通过阴极电沉积，在含阳离子水可稀释的粘结剂的浴内浸渍基体，接着从该浴中移出该基体，漂洗或清洁其表面，并将涂布的基体在60℃-120℃的温度下干燥5分钟至2小时，和其中任选地用至少一层其它层进一步罩面涂布干燥过的涂布的基体，

其中所述阳离子水可稀释的粘结剂包括水溶性铋盐或含铋离子和有机酸-官能部分的螯合物B，和扩链的环氧-胺加合物EA，所述扩链的环氧-胺加合物EA包括由下述化合物衍生的部分：

-每一分子具有至少两个环氧基的环氧化合物E2，

-每一分子具有两个环氧基且摩尔质量为170g/mol至800g/mol的低摩尔质量的环氧化合物E3，

-下述中的一种或多种：

-具有至少一个酰胺基和至少一个氨基的酰胺基胺A41，它由每一分子具有至少两个氨基和3-20个碳原子的胺A1以及具有6-30个碳原子的脂肪酸A4制备，其中所述每一分子具有至少两个氨基选自每一分子具有至少两个伯氨基、每一分子具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基、和每一分子具有至少两个仲氨基，

-每一分子具有至少两个氨基和3-20个碳原子的进一步的胺A1，其中所述每一分子具有至少两个氨基选自每一分子具有至少两个伯氨基、每一分子具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基、和每一分子具有至少两个仲氨基，

-具有3-20个碳原子且每一分子具有至少一个仲氨基的胺A2，

-具有4-20个碳原子以及每一分子具有至少一个叔氨基和至少一个伯氨基的胺A3，

-具有6-30个碳原子和一个羧酸基的脂肪酸A4，

-具有6-20个碳原子和至少两个酚羟基的酚类化合物A5，

-具有4-8个碳原子的二醇A6，

-聚亚烷基二醇A7，

-任选地，每一分子平均具有至少一个且小于两个环氧基的环氧化合物E1；

其中所述扩链环氧-胺加合物EA通过下述方法制备，其中：

-在步骤a中，由A41、A1、A2、A3、A4和A5中的一种或多种，制备混合物M1，

-在任选的步骤b中，使混合物M1与环氧化合物E1反应，以减少环氧化物-反应性基团的数量到在这一反应步骤之前混合物M1内的这一基团数量的50％至90％，得到混合物M2，

-在任选的步骤c中，将A1、A2、A3、A4、A5、A6和A7中的至少一种加入到前述步骤a的混合物M1或者前述步骤b的混合物M2中，得到混合物M3，

-在步骤d中，用惰性溶剂S稀释前述步骤a的混合物M1、前述步骤b的混合物M2或前述步骤c的混合物M3，和在加热下添加环氧化合物E2，其中选择E2的用量对应于在混合物M1、混合物M2内或混合物M3包括的环氧化物-反应性基团的30％至70％，并继续反应，直到至少95％的E2内的环氧基被消耗，形成中间体I，

-在步骤f中，在搅拌下，将步骤d的中间体I的溶液加入去离子水中，形成分散体，和

-在步骤g中，在任选的添加进一步的水之后，加热步骤f的分散体，并添加环氧化合物E3，并进行反应，直到所有环氧基被消耗，形成扩链的环氧胺加合物EA；和

其中所述阳离子水可稀释的粘结剂含有小于1wt％的交联剂。

2.权利要求1的方法，其中每一分子具有至少两个环氧基的环氧化合物E2具有3.0mol/kg至5.8mol/kg的特定量的环氧基。

3.权利要求1或2的方法，其中环氧化合物E3选自芳族或脂族二醇的二缩水甘油醚以及芳族或脂族二酸的二缩水甘油酯。

4.权利要求1或2的方法，其中胺A1选自各自具有至少一个仲氨基和至少一个伯氨基的脂族直链、支链或环状胺。

5.权利要求1或2的方法，其中酸A4是具有一个羧基和8-24个碳原子的脂肪酸。

6.权利要求1或2的方法，其中胺A2是具有一个仲氨基的脂族直链、支链或环状仲胺。

7.权利要求1或2的方法，其中胺A3是具有一个叔氨基和至少一个伯氨基以及4-20个碳原子的脂族直链、支链或环状胺，其选自N,N-二甲基-氨乙基胺、N，N-二乙基氨乙基胺、N,N-二甲基-氨丙基胺-3、N,N-二乙基氨丙基胺-3、N-(2-氨乙基)-哌啶、N,N'-双(2-氨乙基)-哌嗪、以及这些的混合物。

8.权利要求1或2的方法，其中具有6-20个碳原子和至少两个酚羟基的酚类化合物A5是选自间苯二酚、氢醌、二羟基联苯、二羟基联苯砜、双酚A、双酚F中的二羟基芳族化合物，它们可任选地被烷基、烷氧基、卤素基团或三氟甲基取代。

9.权利要求1或2的方法，其中水溶性铋盐或铋螯合物B选自具有由有机羧酸、磺酸或磷-基酸衍生的阴离子的铋盐。

10.权利要求1或2的方法，其中酰胺基胺A41具有两个酰胺基和至少一个仲氨基。

11.权利要求1的方法，其中每一分子具有至少一个1,2-环氧基的环氧化合物E1具有芳族或脂族性质，且选自一元脂族或混合脂族-芳族醇的缩水甘油醚以及脂族或芳族单羧酸的缩水甘油酯。

12.权利要求1或2的方法，其中阳离子水可稀释的粘结剂通过下述方法制备，其中：

-在步骤a中，由A41、A1、A2、A3、A4和A5中的一种或多种，制备混合物M1，

-在任选的步骤b中，使混合物M1与环氧化合物E1反应，以减少环氧化物-反应性基团的数量到在这一反应步骤之前混合物M1内的这一基团数量的50％至90％，得到混合物M2，

-在任选的步骤c中，将A1、A2、A3、A4和A5中的至少一种加入到前述步骤a的混合物M1或者前述步骤b的混合物M2中，得到混合物M3，

-在步骤d中，用惰性溶剂S稀释前述步骤a的混合物M1、前述步骤b的混合物M2或前述步骤c的混合物M3，和在加热下添加环氧化合物E2，其中选择E2的用量对应于在混合物M1、混合物M2内或混合物M3内包括的环氧化物-反应性基团的30％至70％，并继续反应，直到至少95％的E2内的环氧基被消耗，形成中间体I，

-在步骤e中，通过在搅拌下加热氧化铋Bi_2O_3或碱性氧铋基化合物与化学计量量过量100％至700％的有机酸B2和/或有机螯合物形成剂B3，制备在去离子水中的铋盐或螯合物B的溶液，

-在步骤f中，在搅拌下，将步骤d的中间体I的溶液加入到在去离子水中的铋盐或螯合物B的溶液内，形成分散体，和

-在步骤g中，在任选的添加进一步的水之后，加热步骤f的分散体，并添加环氧化合物E3，并进行反应，直到所有环氧基被消耗，形成扩链的环氧胺加合物EA。

13.权利要求12的方法，其中在步骤a中，由酰胺基胺A41、胺A2和胺A3制备混合物M1。

14.权利要求12的方法，其中执行步骤c，并添加胺A2和A3与酚类化合物A5到前述步骤a的混合物M1或前述步骤b的混合物M2中，得到混合物M3。

15.权利要求1或2的方法，其中通过选自基于含OH的聚合物的水性或溶剂性双组分组合物、粉末涂料组合物、空干的水性或溶剂性组合物中的至少一层其它层T，进一步罩面涂布干燥过的涂布的基体。

16.权利要求15的方法，其中其它层T是基于含OH的丙烯酸类树脂结合多异氰酸酯的面涂层配制剂。

阳离子水可稀释的粘结剂

发明领域

[0001] 本发明涉及阳离子水可稀释的粘结剂，制备这种粘结剂的方法，以及使用其保护基底金属避免腐蚀的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 阳离子电沉积(也称为CED)是一种已被接受且有效的给基底金属的基体提供保护性膜层以防止腐蚀的方式。这些粘结剂通常包括基于环氧树脂-胺加合物或具有氨基的丙烯酸类树脂的成膜树脂，所述氨基它们一旦用酸中和，则可分散在水中，并通常形成基于有机取代的铵结构的阳离子。这些阳离子沉积在导电层上，所述导电层在含有这一阴极金属基体和阳极的浴内以及用粘结剂和任选地颜料和填料(其以着色的糊剂形式混合到所述粘结剂中)的水性分散体填充的浴内，形成电化学体系的阴极，并在这一阴极上放电，和建造一层，随后在漂洗表面以除去浴液的残渣之后烘烤所述层，以使沉积的漆膜交联。这一膜的层厚通常为0.015mm-0.035mm。常用的交联剂包括封闭或封端的异氰酸酯，它在热的作用(最多185℃)下解封端，分裂封闭剂，和使交联剂中的异氰酸酯官能团游离，然后可使之与在粘结剂内存在的羟基或氨基反应，形成固化的漆层。常见的封闭剂是当形成氨基甲酸酯基或脲基时具有可逆地加成到异氰酸酯基上的官能团的挥发性有机化合物，例如羟基官能的化合物，所述羟基官能的化合物可以是酚类，肟，脂族醇，或多价醇的偏酯，胺-官能的化合物，例如脂族胺，混合芳族-脂族胺，内酰胺，吡唑类，以及C-H酸性化合物，例如丙二酸酯。由于在固化过程中这些封闭剂的释放，因此观察到质量损失，称为“炉热损失”，所述质量损失也常常以固化期间可在漆层内形成的气泡形式显现，若形成漆膜渗透性较低的表面导致气态封闭剂不能从漆膜中逃逸的话。而且，使用显著量的能量来加热基体到其中封闭剂从封闭的异氰酸酯中解离的温度。最后，常常具有刺激性或甚至有毒的气态封闭剂必须被收集并通过合适的处理，例如焚烧(这也耗能)，从烘烤箱的废气中除去。

[0004] 这种已知的底漆常常沉积在非常好地预处理的金属基体上。典型的金属预处理是由基于锌、锆或铁的磷酸盐或类似化学品的金属盐组成的薄层。通常不可能采用在钢坯上沉积，因为阴极沉积并交联的层的粘附性不足，且得不到足够好的耐腐蚀性，甚至当通过其它层罩面涂布时。

[0005] 因此，本发明的目的是提供一种涂布体系，它可通过阴极电沉积方法施加到导电基体上，并用可交联的面漆罩面涂布，且避免了本文中以上提及的缺点。

[0006] 发明概述

[0007] 通过本发明提供阳离子水可稀释的粘结剂，它可通过阴极电沉积方法施加到导电基体上，所述粘结剂物理干燥，即不添加化学物质，称为交联剂，所述交联剂与树脂粘结剂在缩聚或加聚反应中反应，或者引发可聚合的(通常是烯属不饱和的)树脂粘结剂聚合。

[0008] 本发明因此涉及涂布基底金属的基体的方法，该方法包括通过阴极电沉积，在含阳离子水可稀释的粘结剂的浴内浸渍基体，接着从该浴中移出涂布的基体，漂洗或清洁其表面，并将涂布过的基体在60℃-120℃的温度下干燥5分钟至2小时，和优选用至少一层进一步的层涂布干燥的涂布的基体，其中阳离子水可稀释的粘结剂包括在水中分散的扩链的

环氧胺加合物树脂EA和水溶性铋盐或含铋离子和有机酸-官能部分的螯合物B。

[0009] 优选地，这一铋盐B的存在量使得元素铋的物质的量n(Bi)除以在该分散体内存在的树脂固体的质量m(R)为2mmol/kg至1000mmol/kg，优选5mmol/kg至500mmol/kg，和尤其优选10mmol/kg至300mmol/kg。

[0010] 尽管铋盐在含阳离子粘结剂的体系中用作催化剂，但为了加速AT397 820 B中描述的化学交联工艺，尤其是在粘结剂树脂和交联剂之间发生的氨基甲酸酯交换、酯交换或酰胺交换反应，添加铋盐以提高基于扩链的环氧胺加合物的物理干燥粘结剂的漆膜的腐蚀防护效果尚未被公开。

[0011] 在本发明的方法中所使用的阳离子水可稀释的粘结剂包括水溶性铋盐或含铋离子和有机酸-官能部分的螯合物B，和含由下述化合物衍生的部分的扩链环氧-胺加合物EA：

[0012] -任选的每一分子平均具有至少一个且小于两个环氧基的环氧化合物E1，

[0013] -每一分子具有至少两个环氧基的环氧化合物E2，

[0014] -每一分子具有两个环氧基且摩尔质量为170g/mol至800g/mol的低摩尔质量环氧化合物E3，

[0015] -下述中的一种或多种：

[0016] -具有至少一个酰胺基和至少一个氨基的酰胺基胺A41，它由每一分子具有至少两个氨基和3-20个碳原子的胺A1，和具有6-30个碳原子和任选地每一分子具有至少一个烯属不饱和基团的脂肪酸A4制备，其中所述每一分子具有至少两个氨基选自每一分子具有至少两个伯氨基，每一分子具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基，和每一分子具有至少两个仲氨基，

[0017] -每一分子具有至少两个氨基和3-20个碳原子的进一步的胺A1，其中所述每一分子具有至少两个氨基选自每一分子具有至少两个伯氨基，每一分子具有至少一个伯氨基和至少一个仲氨基，和每一分子具有至少两个仲氨基，

[0018] -具有3-20个碳原子且每一分子具有至少一个仲氨基和任选地至少一个进一步的反应性基团(它优选是羟基)的胺A2，

[0019] -具有4-20个碳原子以及每一分子具有至少一个叔氨基和至少一个伯氨基的胺A3，

[0020] -具有6-30个碳原子和一个羧酸基的脂肪酸A4，或者两种或更多种这种脂肪酸的混合物，其中任选地可添加占脂肪酸A4质量最多20％的少量的二羧酸或更高官能酸A4'，所述更高官能酸A4'优选是二聚脂肪酸，

[0021] -具有6-20个碳原子和至少两个酚羟基的酚类化合物A5，

[0022] -具有4-8个碳原子的二醇A6，

[0023] -聚亚烷基二醇A7。

[0024] 优选通过在搅拌下加热氧化铋Bi_2O_3或碱性氧铋基(bismutyl)化合物(单独或统称为B1)与化学计量量过量100％至700％的在水中的有机酸B2和/或有机螯合物形成剂B3，制备该水溶性铋盐或螯合物B。

[0025] 优选在下述方法中制备环氧胺加合物EA，其中：

[0026] -在步骤a中，由A41、A1、A2、A3、A4和A5中的一种或多种，制备混合物M1，

[0027] -在任选的步骤b中，使混合物M1与环氧化合物E1反应，以减少环氧化物-反应性基

团的数量到在这一反应步骤之前在混合物M1内这一基团数量的50％至90％，得到混合物M2，

[0028] -在任选的步骤c中，将A1、A2、A3、A4、A5、A6和A7中的至少一种加入到前述步骤a的混合物M1或前述步骤b的混合物M2中，得到混合物M3，

[0029] -在步骤d中，任选地用惰性溶剂S稀释前述步骤a的混合物M1、前述步骤b的混合物M2或前述步骤c的混合物M3，和在加热下添加环氧化合物E2，其中选择E2的用量对应于在混合物M1、混合物M2(若进行任选的步骤b的话)或混合物M3(若进行任选的步骤b和c的话)内包括的环氧化物-反应性基团的30％至70％，和继续反应，直到至少95％的E2内的环氧基被消耗，形成中间体I，

[0030] -在任选的步骤e中，通过在搅拌下加热氧化铋Bi_2O_3或碱性氧铋基化合物(单独或统称为B1)与化学计量量过量100％至700％的有机酸B2和/或有机螯合物形成剂B3，制备在去离子水中的铋盐或螯合物B的溶液，

[0031] -在步骤f中，在搅拌下，将步骤d的中间体I的溶液加入到去离子水中，形成分散体，和

[0032] -在步骤g中，在任选的添加进一步的水之后，加热步骤f的分散体，并添加环氧化合物E3并反应，直到所有环氧基被消耗，形成扩链的环氧胺加合物EA。

[0033] 在扩链的环氧-胺加合物EA形成之后，可将水溶性铋盐或螯合物B加入到其中，在此情况下，单独地进行步骤e。在这一情况下，优选在步骤f中添加水溶性有机酸，例如乳酸、甲酸或乙酸，以中和环氧-胺加合物。

[0034] 根据一个优选的实施方案，在扩链的环氧-胺加合物的合成期间，更优选在步骤e中，在步骤f之前，添加水溶性铋盐或螯合物B。

[0035] 可使用本文以上描述的或者通过本文以上详述的方法制备的扩链的环氧胺加合物EA和铋盐或螯合物B的水性分散混合物，在基体上形成涂布膜，其中包括混合并均化粘结剂混合物，其中任选地可添加颜料和/或填料到这一粘结剂混合物中，形成涂料组合物，其中优选通过阳离子电沉积施加所述涂料组合物到基体上，和在不添加固化剂情况下进行干燥。

[0036] 优选实施方案的详细公开内容

[0037] 在一个优选的实施方案中，由酰胺基胺A41以及胺A1、A2和A3中的至少一种衍生的部分存在于环氧胺加合物EA内。

[0038] 在进一步优选的实施方案中，酰胺基胺A41以及胺A1、A2和A3中的至少一种存在于混合物M1内。

[0039] 在进一步优选的实施方案中，酰胺基胺A41、胺A1、以及胺A2和A3中的至少一种存在于混合物M1内。

[0040] 在进一步优选的实施方案中，酰胺基胺A41、胺A2、以及胺A1和A3中的至少一种存在于混合物M1内。

[0041] 在进一步优选的实施方案中，酰胺基胺A41、胺A3、以及胺A1和A2中的至少一种存在于混合物M1内。

[0042] 在进一步优选的实施方案中，将胺A1、A2和A3中的至少一种加入到混合物M2中。

[0043] 在进一步优选的实施方案中，由酰胺基胺A41、胺A1、以及胺A2和A3中的至少一种

衍生的部分存在于环氧胺加合物EA内。

[0044] 在进一步优选的实施方案中，由酰胺基胺A41、胺A2、以及胺A1和A3中的至少一种衍生的部分存在于环氧胺加合物EA内。

[0045] 在进一步优选的实施方案中，由酰胺基胺A41、胺A3、以及胺A1和A2中的至少一种衍生的部分存在于环氧胺加合物EA内。

[0046] 在进一步优选的实施方案中，脂肪酸A4存在于混合物M1内。

[0047] 在进一步优选的实施方案中，由酚类化合物A5衍生的部分存在于环氧胺加合物EA内。

[0048] 在进一步优选的实施方案中，酚类化合物A5存在于混合物M2内。

[0049] 在进一步的实施方案中，二醇A6和/或聚亚烷基二醇A7存在于混合物M2内。

[0050] 在进一步优选的实施方案中，使混合物M1与每一分子平均具有至少一个和小于两个环氧基的环氧化合物E1反应。

[0051] 环氧化合物E1每一分子具有至少一个和优选平均不大于两个1,2-环氧基，且具有芳族或脂族性质。一元脂族或混合脂族-芳族醇的缩水甘油醚或者脂族或芳族一元羧酸的缩水甘油酯优选作为单环氧化物。醇优选选自2-乙基己醇，癸醇，十三烷醇，硬脂醇和苄醇。酸优选选自具有5-11个碳原子的支化脂族一元羧酸，尤其是新戊酸缩水甘油酯，2-乙基己酸缩水甘油酯，新癸酸缩水甘油酯，和以商品名®Versaticacids商购的这些酸的混合物。同样可使用这种醚和这种酯的混合物。优选以每一分子的环氧基的平均值为至少1.0和不大于2.0，优选1.2至1.8的方式制备这种混合物。

[0052] 环氧化合物E2每一分子平均具有两个环氧基，且优选具有范围为3.0mol/kg至5.8mol/kg的特定量的环氧基("环氧当量"为170g/mol至333g/mol)。尤其优选的是基于芳族二羟基化合物的芳族环氧树脂，其中羟基键合到芳族碳原子上，例如由双酚A、双酚F衍生的那些，尤其是液体树脂。

[0053] 作为环氧化合物E3，可使用芳族或脂族二醇的二缩水甘油醚，和芳族或脂族二酸的二缩水甘油酯。在二醇的二缩水甘油醚当中，优选双酚A(2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷)和双酚F(双-(4-羟基苯基)-甲烷)的二缩水甘油醚，以及乙二醇，1,4-丁二醇的二缩水甘油醚，和低聚或聚合的1,2-丙二醇的二缩水甘油醚。作为二缩水甘油酯，本文尤其提及由二聚脂肪酸衍生的那些。脂族低聚或聚合二醇的缩水甘油醚，以及脂族二酸的二缩水甘油酯这二者在本发明的环氧胺加合物中充当增韧组分。

[0054] 尤其优选的是摩尔质量为至少170g/mol和最多800g/mol的环氧化合物，和在这些当中，由双酚A和表氯醇制备的环氧树脂。特别优选使用双酚A的二缩水甘油醚，其具有5.68mol/kg至5.81mol/kg("环氧当量"为172g/mol至176g/mol)的特定量的环氧基。

[0055] 胺A1选自脂族直链、支链或环状胺，其中它们各自具有至少一个仲氨基和至少一个伯氨基，优选两个伯氨基，和3-20个碳原子。优选的胺包括N-甲基乙二胺，3-或4-氨基哌啶，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺，N,N'-双-(2-氨乙基)-1,3-二氨基-丙烷，N,N'-双-(3-氨丙基)-1,2-二氨基乙烷，N,N'-双-(3-氨丙基)-1,3-二氨基丙烷，N,N'-双-(3-氨丙基)-1,4-二氨基丁烷，N,N'-双-(4-氨基丁基)-1,4-二氨基丁烷，4,4'-二氨基二丁胺(二亚丁基三胺)，N,N'-双-(6-氨己基)-1,6-二氨基己烷，和6,6'-二氨基-二己基-胺(双-六亚甲基三胺)。

[0056] 酸A4是具有一个羧基和6-30个碳原子(优选8-24个碳原子)的脂肪酸。它们是饱和或者单不饱和或多不饱和的，且也可以混合物，尤其是以通过加工油脂获得的天然存在的混合物形式使用。优选的脂肪酸包括硬脂酸，棕榈酸，油酸，亚油酸，亚麻酸，花生四烯酸，二十二烷酸，芥酸，和在这些混合物当中，尤其亚麻籽油脂肪酸，大豆油脂肪酸，椰油脂肪酸，菜籽油脂肪酸，和妥尔油脂肪酸。

[0057] 在一个优选的实施方案中，对应于质量不超过20％的脂肪酸A4的少量脂族二羧酸A4'，例如戊二酸，己二酸和环己烷二羧酸，可加入到脂肪酸A4中。优选二聚脂肪酸作为酸A4'。

[0058] 胺A2是优选具有一个仲氨基和3-20个碳原子(优选4-14个碳原子)的脂族直链、支链或环状仲胺。它们也可携带进一步的取代基，所述取代基可以是非官能基团，例如烷氧基，或者可以是官能基团，例如羟基。优选的胺是二正丁基胺，二乙醇胺和双-2-羟基丙胺。也可使用这些的混合物。

[0059] 胺A3是具有一个叔氨基和至少一个伯氨基以及4-20个碳原子的脂族直链、支链或环状胺。优选的胺是N,N-二甲基氨乙基胺，N，N-二乙基氨乙基胺，N,N-二甲基氨丙基-胺-3，N,N-二乙基氨丙基胺-3，N-(2-胺乙基)-哌啶和N,N'-双(2-氨乙基)-哌嗪。也可使用这些的混合物。

[0060] 具有6-20个碳原子和至少两个酚羟基的酚类化合物A5优选是二羟基芳族化合物，例如间苯二酚，氢醌，二羟基联苯，二羟基联苯砜，双酚A，双酚F，它们可任选地被烷基或烷氧基(例如甲基或甲氧基)、卤素基团或三氟甲基取代。若在具有二羟基芳烃的混合物中使用具有大于或等于3个酚羟基的酚类化合物，则更高官能团的化合物的用量应当限制为不大于所有这种酚类化合物质量的10％，或者通过添加单官能酚类化合物来补偿，以限制在所得聚加合物EA内的支化程度。

[0061] 二醇A6优选是含有4-8个碳原子的脂族或脂环族二醇，例如1,4-丁二醇和1,6-己二醇。

[0062] 聚亚烷基二醇A7优选选自聚乙二醇，聚丙二醇或聚丁二醇。

[0063] 酰胺基胺A41是上文定义的脂肪酸A4和同样在上文中定义的具有至少一个酰胺基和没有转化成酰胺基的至少一个氨基的胺A1的反应产物。通常，在具有伯氨基和仲氨基这二者且具有提供1mol脂肪酸/mol伯氨基的化学计量的胺中，主反应产物是具有源自于伯氨基的酰胺基和具有未反应的仲氨基的酰胺基胺。在使用具有两个伯氨基和至少一个仲氨基的胺A1的优选情况下，形成具有两个酰胺基和至少一个仲氨基的酰胺基胺A41。

[0064] 可在本发明的上下文中使用任何水溶性铋盐或铋螯合物B。优选的盐是具有由有机酸衍生的阴离子的铋盐，所述有机酸可以是羧酸、磺酸或磷-基酸。尤其优选的是具有一个羧酸基和至少一个羟基的有机羟基酸的Bi盐，例如羟基乙酸、乳酸、2-或3-羟基丁酸、3-羟基异丁酸、2,2-双羟甲基丙酸、2,2-双-羟甲基丁酸的盐。若使用无机酸(例如硝酸)的铋盐，或不具有羟基或酮基或氨基的有机酸(例如甲磺酸)的铋盐，则证明有利的是添加螯合物形成剂，例如氨基多羧酸盐，特别地亚氨基二乙酸盐，次氮基三乙酸盐，乙二胺四乙酸盐，二亚乙基三胺五乙酸盐，2-羟乙基亚氨基二乙酸盐和吡啶二羧酸盐等。在本发明的上下文中，若饱和盐溶液在23℃下具有至少0.05g/100g在溶液内的已溶解铋盐或螯合物的质量分数的话，盐或螯合物被视为“水溶性的”。

[0065] 形成扩链的环氧-胺加合物的方法通常在40℃至不大于105℃的温度下和在彻底搅拌(以确保温度控制)下进行。在最后步骤中,环氧胺加合物的扩链必须在分散相中进行,以便能处理高的树脂粘度。

[0066] 在一个优选的实施方案中,在该方法的步骤a中,由酰胺基胺A41、胺A2和胺A3制备混合物M1。

[0067] 在进一步优选的实施方案中,进行该方法的步骤c,且添加胺A2和A3与酚类化合物A5到前述步骤a的混合物M1或者前述步骤b的混合物M2中,得到混合物M3。

[0068] 同样优选在该方法中一起使用上述两种选择。

[0069] 在该方法的尤其优选的实施方案中,在与胺A1和脂肪酸A4独立的步骤中制备酰胺基胺A41,其中优选地,胺A1具有一个仲氨基和两个伯氨基,例如二亚乙基三胺,二亚丁基三胺,和双-六亚甲基三胺,和脂肪酸A4优选具有120cg/g至195cg/g的碘值。

[0070] 同样优选的是制备含酰胺基胺A41、进一步的脂肪酸A4(它优选是不饱和的,且碘值为100cg/g至150cg/g)和进一步的胺A1的混合物,和使这一混合物与单环氧化物E1(优选具有4-12个碳原子的脂族支链单羧酸的缩水甘油酯)反应,以减少该混合物的官能度。在添加酚类化合物A5(优选双酚A或双酚F)之后,添加胺A2(它优选是二乙醇胺)和胺A3(它优选是二乙基氨丙基胺或二甲基氨丙基胺)、惰性溶剂和环氧树脂E2,并进行反应,直到环氧基被消耗。然后将这一树脂分散在水中,其中之前铋盐或螯合物已经溶解在该水中。在加热这一分散体到优选60℃至90℃的温度之后,添加第二环氧化合物E3,其中优选地,在这一环氧化合物E3内的环氧基的量n(EP,3)除以环氧树脂E2中的环氧基的量n(EP,2)为0.05mol/mol至0.35mol/mol,尤其是优选0.1mol/mol至0.30mol/mol。

[0071] 如此获得的水性分散体通常具有20%至60%固体的质量分数。环氧胺加合物EA的胺值优选为40mg/g至150mg/g,和羟值为30mg/g至150mg/g,在每一情况下,相对于固体树脂的质量。它们的Staudinger指数优选为30cm^3/g至100cm^3/g,尤其优选为40cm^3/g至90cm^3/g,这对N-甲基吡咯烷酮内的溶液在室温(23℃)下测量。60cm^3/g的数值对应于40kg/mol的重均摩尔质量,这通过凝胶渗透色谱法,使用聚苯乙烯标准物以常见的方式测量。

[0072] 可在本发明的方法中原样使用该水性涂料组合物,或者通过添加常见的添加剂,例如聚结剂,润湿剂,任选地颜料,和流变学添加剂,它们可用于配制涂料组合物。在本发明的方法中,通常用进一步的水稀释该分散体到约15%的固体质量分数,并从含有这一分散体的浴中沉积到充当阴极的金属基体上。

[0073] 可在50℃-130℃的温度下干燥由该水性涂料组合物获得的涂层。当膜物理干燥时,不需要添加化学交联剂,例如封闭的异氰酸酯。因此,不需要分裂(split off)封闭剂,这种分裂需要较高温度和因此更多能量,且因封闭的异氰酸酯的解离产物导致空气污染。若来自封闭的异氰酸酯的解离产物被捕获在涂布膜内且因涂布膜表面过早硬化导致不能逃逸,则它们可导致在干燥的涂布膜内形成气泡。

[0074] 在本发明的方法中,通过在含以上所述的阳离子水可稀释的粘结剂的浴内浸渍基体,涂布基体。基体充当阴极。该浴可以本领域已知的正常电泳槽设备。

[0075] 通常采用30至400V,优选60至360V的沉积电压,进行阴极电沉积。然后从该浴中取出涂布的基体,任选地漂洗它的表面或者在水或溶剂的辅助下进行清洁,然后在50-150℃,优选60-120℃,和更优选65-100℃的温度下物理干燥涂布的基体通常5分钟至2小时,优选

10-60分钟。在这一干燥期间，从膜中蒸发残留的水。

[0076] 在本发明的方法中所使用的阳离子水可稀释的粘结剂优选含有小于1wt％的交联剂。“交联剂”要理解为具有可与环氧-氨基加合物EA反应的至少两个反应性基团以供建造网络的树脂或化学品。该浴优选基本上不含交联剂，更特别地，不含异氰酸酯或封闭的异氰酸酯交联剂。

[0077] 在干燥步骤之后，涂层形成在基体上，和这一涂层不需要在高于130℃的温度下进一步加热来获得可容易使用的涂布的基体。该涂布的基体然后可原样使用，但优选可被涂布一个或多个进一步的涂层。

[0078] 在本发明的方法中，在施加进一步的层到涂布的基体上之前，不需要在高于130℃的温度下加热涂布的基体。

[0079] 在干燥从该浴中移出的涂布的基体之后，可在干燥过的涂布的基体上沉积至少一层进一步的层T。施加进一步的一层或多层可通过迄今为止任何已知的方法，例如通过喷涂、辊涂或浸涂进行。

[0080] 可由本领域已知的涂布体系制备进一步的层T，例如水性或溶剂性双组分体系，例如含OH的丙烯酸类和/或聚酯聚合物结合交联剂，例如异氰酸酯；水性或溶剂性的单组分体系，例如含OH的丙烯酸类和/或聚酯聚合物结合封闭的异氰酸酯或氨基树脂；粉末涂料组合物；具有氧反应性双键的空干的水性粘结剂；具有氧反应性双键的空干溶剂性粘结剂。

[0081] 优选由基于OH官能的丙烯酸类树脂结合多异氰酸酯的溶剂性面涂层双组分组合物，制备进一步的层T。

[0082] 本发明的方法允许获得甚至在苛刻条件下具有非常好耐腐蚀性的良好质量的涂层。与目前的CED方法相比，本发明的方法提供显著量的节能，因为它不需要加热涂布的基体到高温以活化交联剂。而且，不再需要收集并除去与CED树脂结合使用的封闭剂。

[0083] 以前称为“极限粘度值”和根据DIN 1342第2.4部分称为“Staudinger指数”J_g的数值是随着浓度和剪切应力下降测量的Staudinger函数J_v的极限值，其中J_v是粘度的相对变化η_r-1除以溶质B的质量浓度$\beta_B=m_B/V$(在体积V的溶液内溶质的质量m_B)之比，假设$J_v=(\eta_r-1)/\beta_B$ • η_r-1代表动态粘度的相对变化，根据$\eta_r-1=(\eta-\eta_s)/\eta_s$。相对粘度$\eta_r$是所考虑的溶液的动态粘度$\eta$与纯溶剂的动态粘度$\eta_s$之比。Staudinger指数的物理意义是在无限稀释和在静置下溶剂化的聚合物线圈的特定流体力学体积。J常用的单位是″cm^3/g″，以前也称为″dL/g″。

[0084] 通过下述实施例，进一步阐述本发明。在这些实施例以及在整个说明书中，以″％″测量的所有用量涉及以cg/g或g/hg测量的质量分数或质量比，除非另有指明。

实施例

[0085] 实施例1

[0086] 1.1环氧化物胺加合物树脂分散体

[0087] 混合228g(1mol)双酚A与在400g甲氧基丙醇中的210g(2mol)二乙醇胺，并在130℃下与800g基于具有5.26mol/kg(环氧当量190g/mol)的特定量环氧基的双酚A的芳族环氧树脂BADGE反应。保持该温度，直到所有环氧基被反应。然后将该反应物料倾倒在具有1600g去离子水的烧瓶内，其中89g(93mmol)甲磺酸和11.0g(23,6mmol)Bi_2O_3的反应产物溶解在其

内。获得固体质量分数为40％的阳离子分散体，其含有质量分数为0.32％的Bi，基于该分散体的质量。

[0088] 1.2扩链的环氧化物胺加合物树脂分散体(CED1)

[0089] 加热实施例1.1中制备的混合物到80℃。在这一温度下，添加200g BADGE，并在80℃下保持，直到所有环氧基被消耗。最终产物的Staudinger指数为80cm^3/g，对应于350000g/mol的重均摩尔质量M_w，和玻璃化转变温度T_g为45℃。用6500g去离子水进一步稀释该混合物，形成具有15％固体质量分数的分散体(CED1)。在这一分散体内Bi的具体量为0.1％，基于该分散体的质量。

[0090] 实施例2

[0091] 2.1合成酰胺基胺

[0092] 使215g(1mol)双-六亚甲基三胺与560g(2mol)亚麻籽油脂肪酸在180℃下在除去缩合反应中释放的水下反应，直到达到76mg/g的胺值。该反应产物主要由通过伯氨基与酸反应制备的酰胺组成，这通过NMR分析佐证。

[0093] 2.2环氧化物胺加合物树脂分散体

[0094] 混合739g(1mol)实施例2.1的双-酰胺基胺与280g(1mol)妥尔油脂肪酸和222g双-六亚甲基三胺(1.07mol)，并使这一混合物与774g新癸酸缩水甘油酯(®Cardura E 10，Momentive Specialty Chemicals)在90℃下反应2小时。然后，添加968g双酚A，206g二乙醇胺和184g二甲基氨丙基胺。用800g甲氧基丙醇稀释该混合物。然后，添加3500g具有5.26mol/kg(环氧当量190g/mol)特定量环氧基的基于双酚A的芳族环氧树脂，在所述添加期间，通过放热升高温度至溶剂回流。保持回流温度，直到所有环氧基被消耗。然后将该反应物料倾倒在具有8800g去离子水的烧瓶内，其中1500g二羟甲基丙酸和700gBi_2O_3的反应产物溶解在其内。获得固体质量分数为48.5％的阳离子分散体，其含有质量分数为0.34％的Bi，基于该分散体的质量。

[0095] 2.3扩链的环氧化物胺加合物树脂分散体(CED2)

[0096] 用1445g去离子水稀释在实施例2.2中制备的混合物到45％固体的质量分数，并加热到80℃。在这一温度下，添加400g BADGE并在80℃下保持，直到所有环氧基被消耗。最终产物的Staudinger指数为60cm^3/g，对应于40kg/mol的重均摩尔质量M_w，和玻璃化转变温度T_g为35℃。用42.43kg去离子水进一步稀释该混合物，形成固体质量分数为15％的分散体(CED2)。在这一分散体内铋的具体量为56mmol/kg，基于该分散体的质量。

[0097] 实施例3

[0098] 3.1:制备水溶性铋盐

[0099] 将362g(2.7mol)二羟甲基丙酸和675g去离子水引入到配有搅拌器和回流冷凝器的4升玻璃烧瓶内。加热该溶液到75℃。并在60分钟内，在良好搅拌下以多个小部分添加111g(0.24mol)Bi_2O_3。然后允许该混合物在这一温度下搅拌另外60分钟，进而获得灰白色略微浑浊的溶液(不再看见Bi_2O_3的未溶解的黄色部分)。最后，添加1282g去离子水，并冷却该溶液到室温。所得铋盐制剂具有4.1％的铋含量。

[0100] 3.2具有前述铋盐溶液的扩链的环氧化物胺加合物树脂分散体(CED3)

[0101] 混合228g(1mol)双酚A与在400g甲氧基丙醇内的210g(2mol)二乙醇胺，并在130℃下与800g基于具有5.26mol/kg(环氧当量190g/mol)的特定量环氧基的双酚A的芳族环氧树

脂BADGE反应。保持该温度，直到所有环氧基被反应。然后将该反应物料倾倒在烧瓶内，用1380g去离子水和13.5g(75mmol)乳酸(50％在水中)的混合物预填充。在搅拌下均化该混合物1小时。获得固体质量分数为41％的初步阳离子分散体。在80℃下，添加200g BADGE，并在80℃下保持该温度，直到所有环氧基被消耗。

[0102] 允许该阳离子分散体冷却到50℃，并在15分钟内连续添加255g实施例3.1的铋盐制剂，然后继续搅拌额外60分钟。获得固体质量分数为42.9％的阳离子分散体，其含有质量分数为0.30％的Bi，基于该分散体的质量。最终产物的Staudinger指数为76cm^3/g，对应于330000g/mol的重均摩尔质量M_w，和玻璃化转变温度T_g为42℃。

[0103] 对比例4R水性分散体CED4R

[0104] 根据EP 2 319 877的实施例5的油漆1(本文下称为CED4R)，制备油漆。该环氧胺加合物类似于实施例2描述的那种，所不同的是它含有封闭的多异氰酸酯且没有添加铋盐。

[0105] 对比例5R水性分散体CED5R

[0106] 用1445g去离子水稀释实施例2的步骤2.2之后获得的阳离子分散体到45％的固体质量分数。

[0107] 涂布试验

[0108] 用实施例1.2，2.3，3.2的分散体CED1，CED2和CED3以及对比例4R和5R的分散体CED4R和CED5R涂布钢板-所使用的所有分散体被稀释到15％的固体。通过阴极电沉积，在35℃下2分钟和使用300V的电压进行涂布。

[0109] 在80℃下干燥板10分钟。获得具有表1中列出的厚度的均匀膜。

[0110] 在这种固化之后，用CED4R分散体涂布的板不是干燥的，和因此需要在180℃下干燥25分钟。

[0111] 在80℃下干燥10分钟之后，用分散体CED5R涂布的板仍然发粘，但可原样使用。

[0112] 用分散体CED1，CED2，CED3，CED5R获得的干燥板具有0.5％的炉热损失(通过从60℃加热到120℃测量)。

[0113] 采用分散体CED 4R获得的干燥板具有12.5％的炉热损失(通过从120℃加热到180℃测量)。

[0114] 使用封闭的异氰酸酯作为固化剂的普通CED油漆在相同条件下显示出10％至15％的炉热损失。

[0115] 在干燥之后，如下文所述，用面漆T1-T5罩面涂布板。

[0116] 面涂层T1：wb 1包烘箱干燥面涂层

[0117] 混合此处详述的第I部分的组分并在珍珠磨上分散约30分钟。然后以所提及的顺序添加第II部分的组分。

[0118] 第I部分

[0119] 25.10VIACRYL®SC6807w/42WA(wb OH官能的苯乙烯丙烯酸类共聚物)

[0120] 21.30二氧化钛

[0121] 0.90润湿和分散剂

[0122] 1.10颜料分散剂

[0123] 0.10硅氧烷基爽滑和流平剂

[0124] 4.00丁基-二甘醇

[0125] 4.00去离子水

[0126] 第II部分

[0127] 22.50VIACRYL®SC6807w/42WA

[0128] 7.30CYMEL®327

[0129] 0.90丁基二甘醇

[0130] 0.90正十二烷

[0131] 2.70Texanol

[0132] 1.70Proglyde DMM

[0133] 7.50去离子水

[0134] 用去离子水进一步稀释该组合物到约30s的粘度(根据DIN 53211/23℃,4mm),并喷涂到分别涂布有实施例1-3以及对比例4R和5R的水性分散体的涂布的板上。喷涂后,在室温下允许涂层进行10分钟的闪蒸,然后在140℃下干燥它30分钟。

[0135] 面涂层T2:wb 2包聚氨酯面涂层

[0136] 按照所提及的顺序混合下文详述的A部分的组分(重量份)并在珍珠磨上分散约30分钟。在施加之前,以所提及的顺序添加B部分的组分,并调节粘度到约30s(根据DIN 53211/23℃,4mm,用去离子水)。在喷涂之后,使涂层在室温下静置干燥。

[0137] A部分

[0138] 56.66MACRYNAL®SM6810w/42WA(wb基于固体,具有4%OH的苯乙烯丙烯酸类共聚物)

[0139] 2.05润湿剂

[0140] 34.03二氧化钛

[0141] 0.07炭黑

[0142] 0.36流平剂

[0143] 3.21去离子水

[0144] 1.83二甲基乙醇胺/10WA

[0145] 1.67去离子水

[0146] B部分

[0147] 21.1EASAQUA XD 401

[0148] 8.06溶剂石脑油150/180

[0149] 面涂层T3:wb 1包空干面涂层:

[0150] 以所提及的顺序混合A部分中的组分。在添加之前,用去离子水1:1稀释组合干燥剂。用玻璃珠分散该混合物60分钟。预混A2部分并在搅拌下添加。

[0151] 在30s的粘度下喷涂施加涂层(根据DIN 53 211/23℃,4mm)并在室温下静置干燥。

[0152] A部分

[0153] 66.00RESYDROL®AY 6150w/45WA(wb丙烯酸类改性的短油醇酸树脂)

[0154] 0.30氨水25%

[0155] 0.10AMP-90(中和剂)

[0156] 0.75钴组合干燥剂

[0157] 0.75去离子水

[0158] A部分

[0159] 0.30抗结皮剂

[0160] 0.70硅氧烷基流平剂

[0161] 23.20二氧化钛

[0162] 0.50润湿和抗沉降剂

[0163] 0.80分散剂

[0164] 0.40脱气剂(deaerator)

[0165] 0.40消泡剂

[0166] A2部分

[0167] 5.65去离子水

[0168] 0.15聚氨酯流变学改性剂

[0169] 面涂层T 4:sb 2包聚氨酯面涂层

[0170] 以所提及的顺序混合此处详述的A部分的组分，并在珍珠磨上分散约30分钟。在施加之前，以所提及的顺序添加B部分的组分，并用比值为60:15:25的乙酸丁酯，溶剂石脑油A和二甲苯的混合物调节粘度为约30s(根据DIN 53 211/23℃，4mm)。在80℃下干燥面涂层30分钟。

[0171] A部分

[0172] 45.4MACRYNAL®SM2810/75BAC(基于固体，具有4.2％OH的丙烯酸类苯乙烯共聚物)

[0173] 40.7二氧化钛

[0174] 2.05分散剂

[0175] 0.4抗沉降剂

[0176] 3.7二甲苯

[0177] 3.7乙酸甲氧基丙酯

[0178] 3.7乙酸丁酯

[0179] 0.2硅氧烷基流平剂

[0180] B部分

[0181] 16.8六亚甲基二异氰酸酯-三聚体

[0182] 6.7乙酸丁酯

[0183] 1.7溶剂石脑油150/180

[0184] 2.8二甲苯

[0185] 面涂层T5:粉末面涂层

[0186] 在涂布有实施例1-3以及对比例4R和5R的水性分散体的涂布的基体上，通过静电喷涂施加EP0509393A1中详述的粉末面涂层，并在180℃下固化20分钟。

[0187] 将涂布的板置于盐喷(DIN EN ISO 9227)和湿度腔室中。表1中的小时数描述了在刮擦时脱层>3mm(盐喷腔室)和在尺寸为10x 20cm^2的板上(湿度腔室)的泡眼数超过2之后的时间。

[0188] 表1

[0189]

试 验 次数	下述实施例中 CED 涂布的基体	膜厚（μm)	面涂数	膜厚（μm)	盐喷结果(h)	湿度腔室试验结果(h)
1T1	CED1	12	T1	42	750	750
1T2	CED1	12	T2	55	600	600
1T3	CED1	12	T3	47	500	500
1T4	CED1	12	T4	61	800	800
1T5	CED1	12	T5	58	1200	1200

[0190]

2T1	CED2	16	T1	40	1000	1000
2T2	CED2	16	T2	54	750	750
2T3	CED2	16	T3	49	500	500
2T4	CED2	16	T4	62	1000	1000
2T5	CED2	16	T5	57	1500	1500
3T1	CED3	14	T1	44	800	800
3T2	CED3	14	T2	54	750	750
3T3	CED3	14	T3	49	500	500
3T4	CED3	14	T4	60	1000	1000
3T5	CED3	14	T5	61	1500	1500
4RT1	CED4R	22	T1	43	120	50
4RT2	CED4R	22	T2	53	50	50
4RT3	CED4R	22	T3	49	24	24
4RT4	CED4R	22	T4	63	120	120
4RT5	CED4R	22	T5	57	240	240
5RT4	CED5R	15	T4	51	120	120
5RT5	CED5R	15	T5	50	240	240