



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105802443 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 27

(21) 申请号 201610034716. 2

(22) 申请日 2016. 01. 19

(30) 优先权数据

2015-008969 2015. 01. 20 JP

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

申请人 关西涂料株式会社

(72) 发明人 山口刚生 森元秀 中村昌博

细野宏 花谷稔 脊户土井成贵

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 洪欣

(51) Int. Cl.

C09D 163/00(2006. 01)

C09D 5/44(2006. 01)

C09D 5/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

阳离子电沉积涂料组合物

(57) 摘要

本发明的目的是寻找在布散能力、抗 GA 气体针孔性和抗腐蚀性方面优异的阳离子电沉积涂料组合物,以及提供在这些涂膜性能方面优异的涂装的物品。本发明提供了包含氨基的环氧树脂 (A)、封端的聚异氰酸酯固化剂 (B) 以及颜料 (C) 的阳离子电沉积涂料组合物,所述含氨基的环氧树脂 (A) 通过使环氧树脂 (A1)、多酚化合物 (A2)、二聚酸二缩水甘油酯 (A3) 以及胺化合物 (A4) 进行反应而获得。

1. 阳离子电沉积涂料组合物, 包含:

含氨基的环氧树脂(A),

封端的聚异氰酸酯固化剂(B), 以及

颜料(C),

所述含氨基的环氧树脂(A)通过使环氧树脂(A1)、多酚化合物(A2)、二聚酸二缩水甘油酯(A3)和胺化合物(A4)反应而获得。

2. 根据权利要求1所述的阳离子电沉积涂料组合物, 其中所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)包含总共含有10至150个碳原子的直链、支链和/或环状烃基。

3. 根据权利要求1或2所述的阳离子电沉积涂料组合物, 其中所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)基于所述含氨基的环氧树脂(A)中的固体成分以0.1质量%至50质量%的量存在。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物, 所述组合物还包含用于颜料分散体的胺加成的树脂(D), 所述胺加成的树脂(D)通过使环氧树脂与胺化合物反应而获得。

5. 涂装方法, 所述方法包括将金属物品浸渍在权利要求1至4中任一项权利要求所述的阳离子电沉积涂料组合物的浴中以通过电沉积来涂装所述金属物品。

6. 涂装的物品, 其通过权利要求5所述的涂装方法而获得。

阳离子电沉积涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在布散能力、抗GA气体针孔性(anti-GA gas pinhole properties)和抗腐蚀性方面优异的阳离子电沉积涂料组合物。

背景技术

[0002] 传统的阳离子电沉积涂料组合物在涂料可加工性方面是优异的,并且其涂膜还在抗腐蚀性方面是优异的;因此,所述组合物已被广泛地用在要求具有这种特性的汽车车身、汽车部件、电气设备部件、以及其它工业机械上。然而,与对外部面板部分的布散能力相比,这些阳离子电沉积涂料组合物具有不令人满意的对内部面板部分的布散能力,并且与在外部面板部分上形成约40 μ m的电沉积涂膜相比,在内部面板部分上形成约10 μ m的电沉积涂膜,特别是具有不足的抗腐蚀性的焊接部。为了解决该缺点,已经提出了各种具有令人满意的布散能力和抗腐蚀性的阳离子电沉积涂料组合物。

[0003] 例如,在专利文献1中,电沉积涂料组合物包含聚酯树脂以改善布散能力和抗腐蚀性。然而,该组合物可能在长期储存方面不令人满意。在专利文献2中,将二聚酸改性到用作基体树脂的环氧树脂中以改善抗腐蚀性。然而,布散能力和抗GA气体针孔性两者都可能无法充分地获得。

[0004] 如在此所使用的,术语“GA气体针孔”是指如下所形成的孔:当在电沉积涂料中产生的氢气释放电流时,电能(火花放电)固化涂膜的一部分,从而在烘烤后留下针孔。当形成GA气体针孔时,所述涂膜的成品外观和抗腐蚀性进一步变差。

[0005] 引文列表

[0006] 专利文献

[0007] PTL 1:JP2013-241582A

[0008] PTL 2:JP2001-031739A

[0009] 发明概述

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的目的是提供在布散能力、抗GA气体针孔性和抗腐蚀性方面优异的阳离子电沉积涂料组合物,以及提供在这些涂膜性能方面优异的涂装物品。

[0012] 解决问题的技术方案

[0013] 本发明人进行了广泛的研究以实现上述目的,并且发现包含特定的含氨基的环氧树脂(A)、封端的聚异氰酸酯固化剂(B)和颜料(C)的阳离子电沉积涂料组合物实现了上述目的。随后,发明人完成了本发明。

[0014] 更具体而言,本发明提供了以下阳离子电沉积涂料组合物和通过用所述阳离子电沉积涂料组合物由电沉积来涂装物品而获得的涂装物品。

[0015] 项1. 阳离子电沉积涂料组合物,包含:

[0016] 含氨基的环氧树脂(A),

[0017] 封端的聚异氰酸酯固化剂(B),以及

[0018] 颜料(C),

[0019] 所述含氨基的环氧树脂(A)通过使环氧树脂(A1)、多酚化合物(A2)、二聚酸二缩水甘油酯(A3)和胺化合物(A4)反应而获得。

[0020] 项2.根据项1所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)包含总共含有10至150个碳原子的直链、支链和/或环状烃基。

[0021] 项3.根据项1或2所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)基于所述含氨基的环氧树脂(A)中的固体成分以0.1质量%至50质量%的量存在。

[0022] 项4.根据项1至项3中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物,所述组合物还包含用于颜料分散体的胺加成的树脂(D),所述胺加成的树脂(D)通过使环氧树脂与胺化合物反应而获得。

[0023] 项5.涂装方法,所述方法包括将金属物品浸渍在项1至4中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物的浴中以通过电沉积来涂装所述金属物品。

[0024] 项6.涂装的物品,其通过项5所述的涂装方法而获得。

[0025] 本发明的有益效果

[0026] 根据本发明的电沉积涂料组合物能够同时实现对内部面板的20 μ m以上的高布散能力和抗GA气体针孔性,并且还能够提高抗腐蚀性。

[0027] 具体地,即使在已施用融雪盐的环境中长时间行驶之后,用根据本发明的组合物涂装的汽车车身和/或汽车部件经历更少的因腐蚀造成的劣化。

[0028] 附图简述

[0029] 图1是示出在用于进行评价的四片箱法布散能力测试中所使用的夹具的图示。

[0030] 图2是示出用于进行评价的布散能力测试的图示。

[0031] 实施方案的描述

[0032] 本发明涉及阳离子电沉积涂料组合物,包含特定的含氨基的环氧树脂(A)、封端的聚异氰酸酯固化剂(B)和颜料(C)。所述阳离子电沉积涂料组合物还可以指包含组分(A)、(B)和(C)的水性分散体的阳离子电沉积涂料组合物。以下详细地描述了本发明。

[0033] 含氨基的环氧树脂(A)

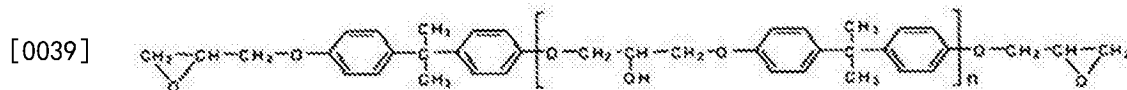
[0034] 可用于本发明的阳离子电沉积涂料组合物的含氨基的环氧树脂(A)可以通过使环氧树脂(A1)、多酚化合物(A2)、二聚酸二缩水甘油酯(A3)以及胺化合物(A4)反应而获得。

[0035] 环氧树脂(A1)

[0036] 可用作含氨基的环氧树脂(A)的起始材料的环氧树脂(A1)是每分子包含至少一个并且优选两个以上的环氧基团的化合物。所述环氧树脂(A1)的分子量不受特别的限制。然而,优选的环氧树脂具有例如在至少300,优选400至4,000并且更优选800至2,500的范围内的数均分子量。所述环氧树脂(A1)的环氧当量也不受特别的限制。然而,优选的环氧树脂具有例如在至少160,优选180至2,500并且更优选400至1,500的范围内的环氧当量。例如,可以使用通过使多酚化合物与表卤代醇(例如表氯醇)反应而获得的环氧树脂。

[0037] 用于制备所述环氧树脂(A1)的适用的多酚化合物可以是以下所描述的多酚化合物(A2)。

[0038] 通过使多酚化合物与表卤代醇反应而获得的适用的环氧树脂(a)特别地是由以下分子式表示的从双酚A获得的树脂。



[0040] 在所述树脂当中,由n为0至8的分子式表示的那些是更优选的。

[0041] 市售的环氧树脂的实例包括由三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)出售的商品名为jER828EL、jER1002、jER1004以及jER1007的那些。

[0042] 多酚化合物(A2)

[0043] 无任何限制,已知的多酚化合物可以用作所述多酚化合物(A2),即制备所述含氨基的环氧树脂(A)的起始材料。具体的实例包括双(4-羟基苯基)-2,2-丙烷[双酚A]、双(4-羟基苯基)甲烷[双酚F]、双(4-羟基环己基)甲烷[氢化双酚F]、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷[氢化双酚A]、4,4'-二氢二苯甲酮、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-3-叔丁基-苯基)-2,2-丙烷、双(2-羟基萘基)甲烷、四(4-羟基苯基)-1,1,2,2-乙烷、4,4'-二羟基二苯基砜、线型酚醛树脂(phenol novolac)以及甲酚线型酚醛树脂(cresol novolac)。这些可以单独地或两种以上组合地使用。

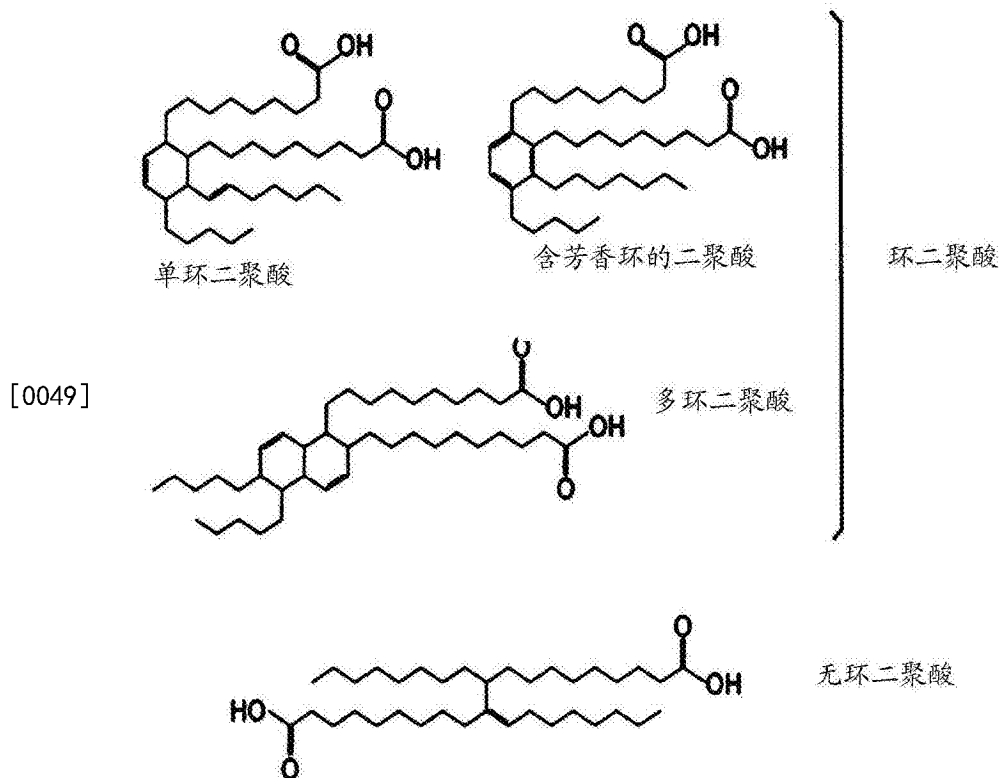
[0044] 二聚酸二缩水甘油酯(A3)

[0045] 通过将缩水甘油基引入通过二聚化不饱和脂肪酸而获得的二聚酸中获得可用作用于制备所述含氨基的环氧树脂(A)的起始材料的二聚酸二缩水甘油酯(A3),并且所述二聚酸二缩水甘油酯优选包含总共含有10至150个碳原子的直链、支链和/或环状烃基。

[0046] 无任何限制,已知的不饱和脂肪酸可以用作所述不饱和脂肪酸。然而,从含氨基的环氧树脂(A)的柔韧性和疏水性的角度,含有11至22个碳原子的高度不饱和脂肪酸是优选的。

[0047] 无任何限制,已知的高度不饱和脂肪酸可以用作所述高度不饱和脂肪酸。具体的实例包括油酸、亚麻油酸、亚麻酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、支链十八碳烯酸、支链十六碳烯酸以及十一碳烯酸。这些可以单独地或两种以上组合地使用。

[0048] JP2005-002085A详细地公开了制备上述二聚酸的方法。存在不同类型的二聚酸,诸如环二聚酸(单环二聚酸,含芳香环的二聚酸和多环二聚酸)以及无环二聚酸。其中,优选使用环二聚酸,并且从抗腐蚀性和涂膜的物理特性的角度,更优选使用单环二聚酸。



[0050] 所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)优选具有200以上至小于500、并且更优选250以上至小于450的环氧当量。在本发明中,在所述二聚酸二缩水甘油酯或用作所述二聚酸二缩水甘油酯的起始材料的二聚酸中存在的直链、支链和/或环状烃基的碳原子的数量是指全部被连接的在直链烃基、支链烃基和/或环状烃基中存在的碳原子的总数量。因此,例如,在如上所示的单环二聚酸的烃基中存在的碳原子的数量为34。在如上所示的含芳香环的二聚酸的烃基中存在的碳原子的数量为34。在如上所示的多环二聚酸的烃基中存在的碳原子的数量为38。在如上所示的无环二聚酸的烃基中存在的碳原子的数量为34。

[0051] 可用作所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)的市售的产品的实例包括JER871(日本环氧树脂株式会社(Japan Epoxy Resin))和Epo Tohto YD-171(Tohto Kasei Co., Ltd.)。

[0052] 基于所述含氨基的环氧树脂(A)中的固体成分,所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)以通常0.1质量%至50质量%,优选1质量%至40质量%并且更优选3质量%至30质量%的量存在。当在这些范围内被包含时,所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)可以提供组合物的固化性与所固化的产品的柔韧性的优异平衡。由于将所述二聚酸二缩水甘油酯(A3)用作所述含氨基的环氧树脂(A)的起始材料,本发明的阳离子电沉积涂料组合物显示出柔韧性和疏水性,同时实现对内部面板的20 μ m以上的高布散能力和抗GA气体针孔性,还显示出提高的抗腐蚀性。

[0053] 胺化合物(A4)

[0054] 可作用于制备所述含氨基的环氧树脂(A)的起始材料的胺化合物(A4)不受特别的限制,只要所述胺化合物对所述环氧树脂(A1)有反应即可。实例包括单烷基胺或二烷基胺,诸如单甲胺、二甲胺、单乙胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二己胺、二辛胺、单异丙胺、二异丙胺、单丁胺、单辛胺、甲基丁胺以及二丁胺;链烷醇胺,诸如单乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、二乙醇胺、单(2-羟丙基)胺、二(2-羟丙基)胺、N-丁基乙醇胺、二丙醇胺、单甲基

乙醇胺、N-(2-羟丙基)乙二胺、3-甲氨基-1,2-丙二醇、3-叔丁基氨基-1,2-丙二醇、N-甲基葡萄糖胺和N-辛基葡萄糖胺;亚烷基多胺,诸如聚亚甲基二胺、聚醚二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺、二甲基氨基丙胺、二亚乙基三胺、二乙基氨基丙胺和双(4-氨基丁基)胺;芳香族或脂环族多胺,诸如薄荷烯二胺、异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、间苯二甲胺、间苯二胺、萘二胺和二甲基氨基甲苯;具有杂环的多胺,诸如哌嗪、1-甲基哌嗪、3-吡咯烷醇、3-哌啶醇和4-吡咯烷醇;通过将1摩尔至30摩尔的含环氧基的化合物加入到1摩尔的上面列出的多胺而获得的环氧基加成的多胺;在通过上面列出的多胺与芳香族酸酐、环状脂肪族酸酐、脂肪族酸酐、卤化酸酐和/或二聚酸的缩合而生成的聚酰胺树脂的分子中含有至少一个伯胺或仲胺的聚酰胺多胺;以及通过将上面列出的多胺的至少一个伯胺或仲胺与酮化合物反应而获得的酮亚胺化的胺。这些可以单独地或两种以上组合地使用。

[0055] 用于制备上述酮亚胺化的胺的酮化合物不受特别的限制,只要该酮化合物对上述多胺的伯胺或仲胺有反应而转化成酮亚胺化合物,并且可以在水性涂料组合物中水解即可。实例包括甲基异丙基酮(MIPK)、二异丁酮(DIBK)、甲基异丁基酮(MIBK)、二乙酮(DEK)、乙基丁基酮(EBK)、乙基丙基酮(EPK)、二丙酮(DPK)和甲基乙基酮(MEK)。这些酮可以单独地或两种以上组合地使用。

[0056] 改性剂

[0057] 可以任选地用改性剂来改性可用于本发明的阳离子电沉积涂料组合物的含氨基的环氧树脂(A)。改性剂的实例包括二甲苯甲醛树脂、聚醚多元醇、聚酯多元醇、脂肪酸、酚、亚烷基二醇、一元醇、聚酰胺胺、聚羧酸、聚异氰酸酯化合物、内酯化合物、儿茶酚化合物、丙烯酸单体和通过聚合丙烯酸单体而获得的化合物。这些改性剂可以单独地或两种以上组合地使用。

[0058] 制备含氨基的环氧树脂(A)的方法

[0059] 根据已知的合成技术,环氧树脂(A1)、多酚化合物(A2)、二聚酸二缩水甘油酯(A3)以及胺化合物(A4)(和任选的改性剂)的反应可以在合适的溶剂中在约80°C至约170°C,优选在约9°C至约150°C的温度下进行约1小时至6小时,优选进行约1小时至5小时。

[0060] 溶剂的实例包括烃系溶剂,诸如甲苯、二甲苯、环己烷和正己烷;酯系溶剂,诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯;酮系溶剂,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和甲基戊基酮;酰胺系溶剂,诸如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;醇系溶剂,诸如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇;醚醇系化合物,诸如乙二醇单丁醚和二乙二醇单乙醚;以及它们的混合物。

[0061] 从成品外观和抗腐蚀性的角度,所述含氨基的环氧树脂(A)优选具有通常在1,000至50,000,优选1,300至20,000并且更优选1,600至10,000的范围内的数均分子量。基于树脂固体成分,所述含氨基的环氧树脂(A)具有通常50mgKOH/g以上,优选在54mgKOH/g至200mgKOH/g并且更优选57mgKOH/g至150mgKOH/g的范围内的胺值。

[0062] 根据JIS K 7237-1995测量在此使用的胺值。所有胺值均基于树脂固体成分(mgKOH/g)。

[0063] 基于在与已知的聚苯乙烯标样相同的条件下测量的保留时间(保留体积),通过将凝胶渗透色谱法(GPC)测量的保留时间(保留体积)转化成分子量,从而确定在此使用的数均分子量和重均分子量。具体而言,可以使用HLC8120GPC凝胶渗透色谱仪(商品名,Tosoh

Corporation)以及四个柱,具体为TSKgel G-4000HXL、TSKgel G-3000HXL、TSKgel G-2500HXL和TSKgel G-2000HXL(商品名,全部来自Tosoh Corporation),使用流动相四氢呋喃在40℃的测量温度下以及1mL/min的流速下,使用检测器RI,从而测量所述数均分子量和重均分子量。

[0064] 通常,可以通过以下三种方法将二聚酸改性到含氨基的环氧树脂中。然而,当使用方法3时,本发明的含氨基的环氧树脂(A)产生显著的效果。

[0065] 方法1:使环氧树脂和二聚酸进行反应。

[0066] 方法2:使二聚酸和双酚A的二缩水甘油醚进行反应,并使反应产物随后与环氧树脂和/或多酚化合物反应。

[0067] 方法3:使环氧树脂、多酚化合物以及二聚酸二缩水甘油酯进行反应。

[0068] 方法1、2和3都省略了胺化合物的加成反应。胺化合物的加成反应可以与上述反应同时或在其之后进行。

[0069] 在方法1和2中,当二聚酸的羧基与缩水甘油基反应时,由缩水甘油基的开环而生成的羟基与其它缩水甘油基反应;因此,羧基与缩水甘油基的反应不太可能以1/1的比率进行。此外,羟基与缩水甘油基的反应形成三维结构,这可导致所得涂膜的不令人满意的柔韧性。

[0070] 另外,使用叔胺化合物作为反应催化剂产生了高极性季铵盐,其可降低布散能力和防水性。使用伯胺化合物或仲胺化合物作为反应催化剂可导致降低的催化性能,因为这些胺化合物与缩水甘油基反应。

[0071] 封端的聚异氰酸酯固化剂(B)

[0072] 封端的聚异氰酸酯固化剂(B)是聚异氰酸酯化合物与异氰酸酯封端剂的大致化学计量的加成反应产物。已知的聚异氰酸酯化合物可以用于封端的聚异氰酸酯固化剂(B)。实例包括芳香族、脂肪族或脂环族聚异氰酸酯化合物,诸如甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、粗MDI(聚亚甲基聚苯基异氰酸酯)、双(异氰酸根合甲基)环己烷、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯;这些聚异氰酸酯化合物的环化聚合物或缩二脲产物;以及它们的组合。

[0073] 从抗腐蚀性的角度,尤其更优选的聚异氰酸酯化合物为芳香族聚异氰酸酯化合物,诸如甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和粗MDI(优选粗MDI等)。

[0074] 将异氰酸酯封端剂加入聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯基以将异氰酸酯基封端。通过所述加成形成的封端的聚异氰酸酯化合物在室温下是稳定的。然而,当加热至涂膜的烘烤温度(通常约100℃至约200℃)时,所述异氰酸酯封端剂优选离解以由此重新生成游离的异氰酸酯基。

[0075] 用于所述封端的聚异氰酸酯固化剂(B)的封端剂的实例包括脲系化合物,诸如甲基乙基酮脲和环己酮脲;酚系化合物,诸如苯酚、对叔丁基苯酚和甲酚;醇系化合物,诸如正丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇、甲基苯基甲醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、乙二醇和丙二醇;内酰胺系化合物,诸如ε-己内酰胺和γ-丁内酰胺;以及活性亚甲基系化合物,诸如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯和乙酰丙酮(优选醇系化合物等)。

[0076] 颜料(C)

[0077] 无任何限制,已知的组合物可以用作用于制备本发明的阳离子电沉积涂料组合物的颜料(C)。实例包括着色颜料,诸如二氧化钛、炭黑和铁丹;体质颜料,诸如粘土、云母、氧化钡、碳酸钙和二氧化硅;以及可主要作为抗腐蚀颜料而发挥作用的金属化合物。

[0078] 为了提高涂膜固化性,可以使用有机锡化合物,诸如二丁基二苯甲酸锡、二辛基氧化锡和二丁基氧化锡。

[0079] 优选每100质量份的总树脂固体成分,以1质量份至100质量份、并且尤其以10质量份至50质量份的量加入这些颜料。

[0080] 优选将颜料(C)作为颜料分散糊与所述涂料组合物混合。所述颜料分散糊可以是颜料(诸如,超细颗粒的着色颜料、抗腐蚀颜料和体质颜料)的分散体,并且可以通过例如将用于颜料分散体的树脂、中和剂和颜料混合并使该混合物在分散混合机(如球磨机、砂磨机或砾磨机)中进行分散处理,从而制备所述颜料分散糊。

[0081] 无任何限制,可以将已知的用于颜料分散体的树脂用作用于颜料分散体的树脂,并且实例包括具有羟基和阳离子基团的环氧树脂或丙烯酸树脂、表面活性剂、叔胺环氧树脂、季铵盐环氧树脂、叔铈盐环氧树脂、叔胺丙烯酸树脂、季铵盐丙烯酸树脂和叔铈盐丙烯酸树脂。其中,优选的树脂是用于颜料分散体的胺加成的树脂,其可以通过使环氧树脂与胺化合物反应而获得。

[0082] 阳离子电沉积涂料组合物

[0083] 对于在本发明的阳离子电沉积涂料组合物中存在的所述含氨基的环氧树脂(A)和所述封端的聚异氰酸酯固化剂的量,为了获得具有良好的布散能力以及优异的抗GA气体针孔性和抗腐蚀性的涂装的物品,优选的是,基于组分(A)和(B)的树脂固体成分的总质量份,组分(A)以30质量份至90质量份并且优选40质量份至85质量份的量存在,而组分(B)以10质量份至50质量份并且优选15质量份至45质量份的量存在。基于树脂固体成分,包含于所述涂料组合物中的全部树脂的胺值通常为10mgKOH/g至100mgKOH/g,并且优选20mgKOH/g至90mgKOH/g。

[0084] 在上述范围以外的个别组分的量和全部树脂的胺值并非优选的,因为上述的涂料组合物特性或涂膜性能会被削弱。

[0085] 制备根据本发明的阳离子电沉积涂料组合物的方法不受特别的限制。例如,可以通过使所述树脂(A)和所述固化剂(B)任选地与诸如表面活性剂和表面控制剂的添加剂充分混合以制备树脂,并且将所述树脂分散于水中,然后使所述分散体与颜料分散糊、水、有机溶剂和中和剂充分混合,从而获得所述组合物。已知的有机酸可被用作中和剂而无任何限制。特别地,可适合地使用甲酸、乳酸、乙酸或其混合物。

[0086] 形成涂膜的方法

[0087] 本发明提供了形成阳离子电沉积涂膜的方法,所述方法包括将物品浸渍在含有所述阳离子电沉积涂料组合物的电沉积浴中的步骤,以及使所述物品作为负极通电的步骤。

[0088] 待涂装本发明的阳离子电沉积涂料组合物的物品的实例包括汽车车身、汽车部件、摩托车部件、家用电器和其它设备。待涂装的物品不受特别的限制,只要其是金属即可。

[0089] 待涂装的金属板的实例包括冷轧钢片、热轧钢片、合金化热浸镀锌钢片、电镀锌钢片、电解锌铁双镀钢片(electrolytic zinc-iron duplex plated steel sheets)、有机复

合镀钢片、铝材、镁材以及如下获得的片,通过洗涤这些金属片的表面、任选地通过使用碱脱脂等,并对所述金属片进行表面处理如基于磷酸盐的转化处理、铬酸盐处理和复合氧化物处理。

[0090] 可以通过阳离子电沉积涂装将所述阳离子电沉积涂料组合物涂装在待涂装的期望的物品表面上。阳离子电沉积方法通常包括在用去离子水等稀释以实现固含量为约5质量%至40质量%且优选10质量%至25质量%、pH调节至4.0至9.0且优选5.5至7.0的阳离子电沉积涂料组合物的浴中、通常在15°C至35°C的浴温下、并且在100V至400V且优选150V至350V的负载电压下,使待涂装的物品作为负极通电。通常,在电沉积涂装之后,用超滤液(UF滤液)、反渗透处理过的水(R0水)、工业用水、纯水等充分洗涤该涂装的物品,以去除多余的附着于物品的阳离子电沉积涂料组合物。

[0091] 电沉积涂膜的厚度不受特别的限制,并且基于干燥膜,通常在5 μm 至60 μm 并且优选20 μm 至50 μm 的范围内。使用诸如电热空气干燥器或气体热风干燥器的干燥器,通过在110°C至200°C、优选140°C至180°C的涂装的物品的表面温度下将电沉积涂膜加热10分钟至180分钟且优选20分钟至50分钟来进行该涂膜的干燥固化。所述干燥固化提供了固化的涂膜。

[0092] 当用本发明的阳离子电沉积涂料组合物进行电沉积涂装时,施加高涂装电压以用于电沉积,从而获得在凹陷结构的部分(内部面板部分)中的膜厚度。然而,高涂装电压的施加可能在内部面板部分上的薄膜中形成GA气体针孔,或使用增加量的涂料组合物在外部面板部分上形成过厚的膜。因此,为了在内部面板部分上具有20 μm 以上的膜厚度,期望高的布散能力,该高的布散能力表达为内部面板膜厚度(μm)与外部面板膜厚度(μm)之比通常是35%以上且优选50%以上。

[0093] 因此,优选的是,通电开始3分钟后每单位厚度的极化电阻值通常在10k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 至45k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$,优选12k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 至40k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 并且更优选15k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 至30k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 的范围内。

[0094] 当通电开始3分钟后每单位厚度的极化电阻值为10k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以上时,布散能力得以提高,而当通电开始3分钟后每单位厚度的极化电阻值为45k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以下时,容易获得预定的膜厚并且成膜性能得以增强;因为这可能导致薄膜部分的抗腐蚀性和成品外观以及抗GA气体针孔性的改善,所以该数值范围是优选的。具体地,在10k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 至45k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 的范围内的每单位厚度的极化电阻值能够在内部面板部分上同时实现诸如抗GA气体针孔性的涂膜性能以及20 μm 以上的高的布散能力。

[0095] 在本发明中,通过将极化电阻值(k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$)除以基于干燥膜的膜厚度(μm)来确定通电开始3分钟后每单位厚度的极化电阻值(k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$),并且在电沉积涂装于施加电压(例如,250V)下在电沉积涂料中(在给定的条件,例如,在28°C的浴温、1/2的阳极/阴极比以及10cm的电极间距下)进行3分钟之后,使用在3分钟时的电流值(A)、施加电压(V)以及涂装面积(cm^2)由下式(1)获得极化电阻值。

[0096] 式(1):极化电阻值(k $\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$)=电压(V) $\times$ 涂装面积(cm^2)/[电沉积涂装3分钟后的电流值(A) $\times$ 1,000]

实施例

[0097] 在下文,制备例、实施例和比较例更详细地描述了本发明,但本发明并不限于这些

实施例。在所述实施例中，“份”和“%”分别表示质量份和质量百分比。

[0098] 含氨基的环氧树脂(A)的制备

[0099] 制备例1:含氨基的环氧树脂A-1的制备

[0100] 将304份的jER828EL(备注1)、668份的jER871(备注2)、137份的双酚A和0.2份的二甲基苄胺加入到装有搅拌器、温度计、氮气供给管和回流冷凝器的烧瓶中,并且在130℃下进行反应直至环氧当量达到560。

[0101] 随后,将胺化合物(单甲基乙醇胺:68份,二乙醇胺:95份)加入到所述反应混合物中,并且进一步在120℃下反应4小时,然后用乙二醇单丁醚进行调节,从而获得固含量为70%的含氨基的环氧树脂A-1的溶液。所述含氨基的环氧树脂A-1具有78mgKOH/g的胺值。

[0102] 制备例2至8:含氨基的环氧树脂A-2至A-8的制备

[0103] 除了将配方变更为表1所示之外,重复制备例1的步骤,从而获得固含量为70%的含氨基的环氧树脂A-2至A-8。

[0104]

表 1

制备例	1	2	3	4	5	6	7	8
含氨基的环氧树脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
jER828EL (备注 1)	304	304	456	152	304	608		608
jER871 (备注 2)	688		344	1,032	688		1,376	
jER872 (备注 3)		1,040						
双酚 A	137	137	137	137	137	23	137	137
Tsunodime 216 (备注 4)						525		
单甲基乙醇胺	68	68	68	68		68	68	68
二乙醇胺	95	95	95	95	189	95	95	95
环氧当量(胺化合物被反应时)	560	740	470	660	560	580	760	370
胺值(mgKOH/g)	78	61	92	68	77	77	60	111

[0105] 在表1中,“环氧当量”表示所述胺化合物进行反应时的环氧当量。

[0106] 备注1:商品名:jER828EL,日本环氧树脂株式会社,环氧树脂,环氧当量:190,数均分子量:350

[0107] 备注2:商品名:jER871,三菱化学株式会社,二聚酸二缩水甘油酯(单环的),环氧当量:390至470,烃基的碳数:30至40

[0108] 备注3:商品名:jER872,三菱化学株式会社,二聚酸二缩水甘油酯(单环的),环氧当量:600至700,烃基的碳数:45至60

[0109] 备注4:商品名:Tsunodime 216,筑野食品工业株式会社(Tsuno Food Industrial Co.,Ltd.),二聚酸,酸值:194mgKOH/g

[0110] 封端的聚异氰酸酯固化剂(B)的制备

[0111] 制备例9:固化剂的制备

[0112] 将270份的Cosmonate M-200(商品名,三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.),粗MDI)和127份的甲基异丁基酮加入到反应器中并加热至70℃。历时1小时,向其滴加236份的乙二醇单丁醚,然后加热至100℃。同时使温度保持在100℃,随时间对反应混合物取样以通过红外光谱确认没有未反应的异氰酸酯基的吸收,从而获得具有80%的树脂固含量的封端的聚异氰酸酯固化剂。

[0113] 用于颜料分散体的树脂(D)的制备

[0114] 制备例10

[0115] 将1,010份的JER828EL(商品名,三菱化学株式会社,环氧树脂)、390份的双酚A、240份的Placel 212(商品名,聚己内酯二醇,大赛璐株式会社(Daicel Corporation),重均分子量:约1,250)和0.2份的二甲基苄胺加入到装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的烧瓶中,并且使该混合物在130℃下进行反应,直至环氧当量达到约1,090。随后,向其中加入150份的乙二醇单丁醚、105份的二乙醇胺和34份的N-甲基乙醇胺,并且使该混合物在140℃下进行反应,直至环氧基团消失。然后将乙二醇单丁醚加入到该反应混合物中以调节固含量,从而获得具有60%的固含量的用于颜料分散体的胺加成的树脂D-1。

[0116] 制备例11

[0117] 将1,010份的JER828EL(商品名,三菱化学株式会社,环氧树脂)、390份的双酚A、240份的Placel 212(商品名,聚己内酯二醇,大赛璐株式会社,重均分子量:约1,250)和0.2份的二甲基苄胺加入到装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝器的烧瓶中,并且使该混合物在130℃下进行反应,直至环氧当量达到约1,090。随后,向其中加入200份的乙二醇单丁醚、122份的硫二甘醇、200份二羟甲基丙酸和100份的去离子水,并且使该混合物在75℃下进行反应,直至环氧基团消失。然后将丙二醇单甲醚加入到该反应混合物中以调节固含量,从而获得用于颜料分散体的树脂D-2,其包含叔铈盐基团且具有60%的固含量。

[0118] 颜料分散糊的制备

[0119] 制备例12:第1号颜料分散糊的制备

[0120] 将8.3份(固体成分:5份)的在制备例10中获得的用于颜料分散体的胺加成的树脂D-1的溶液、13.5份的纯化粘土、2.5份的炭黑、1份的二辛基氧化锡和18.7份的去离子水进行混合并用球磨机分散20小时,从而获得具有50%的固含量的第1号颜料分散糊。

[0121] 制备例13:第2号颜料分散糊的制备

[0122] 将8.3份(固体成分:5份)的在制备例11中获得的用于颜料分散体的叔铈盐树脂D-2的溶液、13.5份的纯化粘土、2.5份的炭黑、1份的二辛基氧化锡和18.7份的去离子水进行混合,并且用球磨机分散20小时,从而获得具有50%的固含量的第2号颜料分散糊。

[0123] 阳离子电沉积涂料组合物的制备

[0124] 实施例1:阳离子电沉积涂料组合物X-1的制备

[0125] 将100份(固体成分:70份)的在制备例1中获得的含氨基的环氧树脂A-1的溶液与37.5份(固体成分:30份)的在制备例9中获得的封端的聚异氰酸酯固化剂的溶液进行混合,并且将该混合物进一步与13份的10%的乙酸混合且均匀地搅拌。将去离子水逐滴加入到所述混合物中同时剧烈搅拌,从而获得具有34%的固含量的乳剂。随后,将294份(固体成分:100份)的所述乳剂与44份(固体成分:22份)的在制备例12中获得的50%的第1号颜料分散

糊进行混合,并且用去离子水调节所述混合物,从而制备具有20%的固含量的阳离子电沉积涂料组合物X-1。

[0126] 使电沉积涂料浴装满阳离子电沉积涂料组合物X-1,并且在28°C的浴温、1/2的阳极/阴极比率、10cm的电极间距以及250V的电压下进行电沉积涂装。通电开始3分钟后测得的每单位厚度的极化电阻值为 $20\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2/\mu\text{m}$ 。

[0127] 实施例2至6和比较例1至3:阳离子电沉积涂料组合物X-2至X-9

[0128] 除了将配方变更为表2所示之外,重复实施例1的步骤,从而制备具有20%的固含量的阳离子电沉积涂料组合物X-2至X-9。

[0129] 根据下述程序进行对于布散能力、抗GA气体针孔性和抗腐蚀性的评价试验。表2示出结果。在这三种评价试验中,如果至少一个评价试验的结果为等级“C”,则该涂料组合物被认为是不合格的。

[0130]

表 2

阳离子电沉积涂料组合物		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2	比较例 3
(A)	含氨基的环氧树脂	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9
	名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-6	A-7	A-8
(B)	量	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(D)	封端的聚异氰酸酯固化剂	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	用于颜料分散体的树脂	5	5	5	5	5		5	5	5
	胺加成的树脂(D-1)									
	铈盐树脂(D-2)						5			
评价试验	布散能力	A	A	B	A	B	A	B	A	C
	抗 GA 气体针孔性	A	A	B	A	A	B	C	A	C
	抗腐蚀性	A	B	A	B	B	A	A	C	A

在表 2 中，“量”表示固体成分的值。

[0131] 评价试验

[0132] 布散能力

[0133] 在四个钢片中制造直径为8mm的孔,并且将所述四个钢片以2cm间距放置以形成在四片箱法布散能力测试中所使用的夹具(参见图1),并且如图2所示连接所述夹具。在图2中的四个钢片中,最左侧钢片的左表面称为“表面A”,且右表面称为“表面B”。类似地,左边第二个钢片的左表面和右表面分别称为“表面C”和“表面D”;左边第三个钢片的左表面和右表面分别称为“表面E”和“表面F”;并且最右侧钢片的左表面和右表面分别称为“表面G”和“表面H”。其中,表面A称为“外部面板”,而表面G称为“内部面板”。

[0134] 使用图2所示的装置通过施加电压在以下条件下进行电沉积涂装使得所述外板(表面A)具有基于干燥膜的50 μ m的涂膜:涂料浴温:28 $^{\circ}$ C;表面A与电极之间的距离:10cm;施加电流的时间:3分钟。基于在内部面板(表面G)上的干燥涂膜的厚度评价布散能力。

[0135] 等级A或B表示“合格”,而等级C表示“不合格”。

[0136] A:表面G具有厚度为25 μ m以上的涂膜,表示布散能力非常优异

[0137] B:表面G具有厚度为20 μ m以上且小于25 μ m的涂膜,表示布散能力优异

[0138] C:表面G具有厚度小于20 μ m的涂膜,表示布散能力较差

[0139] 抗GA气体针孔性

[0140] 在28 $^{\circ}$ C的浴温下、在使得所述固化涂膜具有40 μ m的厚度的负载电压下,在GA钢片(合金化热浸镀锌钢片)上进行电沉积涂装,所述GA钢片预先已在其上进行磷酸盐化学转化处理。在用水洗涤之后,通过在170 $^{\circ}$ C下加热30分钟固化所述钢片,并且检查每100cm²的固化涂装表面所产生的针孔数量。

[0141] 等级A或B表示“合格”,而等级C表示“不合格”。

[0142] A:无针孔

[0143] B:产生5至10个针孔

[0144] C:产生10个以上针孔

[0145] 抗腐蚀性

[0146] 在28 $^{\circ}$ C的浴温下、在使得所述固化涂膜具有20 μ m的厚度的负载电压下,在冷轧钢片(0.8mm $\times$ 150mm $\times$ 70mm)上进行电沉积涂装,所述冷轧钢片预先已用磷酸锌处理。通过在70 $^{\circ}$ C下加热20分钟固化所述钢片,从而获得试验片。

[0147] 随后,用工具刀横切所述试验片使得切口达到该试验片的基体。然后根据JIS Z-2371在35 $^{\circ}$ C下对所述试验片进行盐喷洒测试840小时,按照以下标准基于切口部分的一个表面上的锈和起泡的宽度进行评级:

[0148] 等级A或B表示“合格”,而等级C表示“不合格”。

[0149] A:切口部分的一个表面上的锈或起泡的最大宽度为2.0mm以下,表示抗腐蚀性非常优异。

[0150] B:切口部分的一个表面上的锈或起泡的最大宽度大于2.0mm且为3.0mm以下,表示抗腐蚀性优异。

[0151] C:切口部分的一个表面上的锈或起泡的最大宽度大于3.0mm,表示抗腐蚀性较差。

