(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 101802109 B
(45)授权公告日 2014.08.27

(21)申请号 200880107446.7
(22)申请日 2008.08.07
(30)优先权数据
11/835,600 2007.08.08 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.03.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2008/072425 2008.08.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/021095 EN 2009.02.12
(73)专利权人 PPG工业俄亥俄公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 S·R·扎瓦克 T·C·莫利雅利缇
D·W·博伊德 G·R·韦伯斯特
J·卢卡斯 A·J·开罗
C·J·西曼斯基
V·艾斯瓦拉克里施南
(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 陈宙
(51)Int.Cl.
C09D 5/44(2006.01)
(56)对比文件
EP 0554023 A,1993.08.04, 权利要求1－12,实施例.
审查员 张颖

权利要求书3页 说明书35页

(54)发明名称

包含环状胍的可电沉积涂料组合物

(57)摘要

本发明涉及包含环状胍的电涂布组合物。

CN 101802109 B

1. 可电沉积涂料组合物，其包含未取代的环状胍，所述未取代的环状胍是 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯，其中所述可电沉积涂料组合物包含聚合物与所述环状胍的反应产物，所述聚合物包含与所述环状胍反应的官能团，所述官能团包括环氧基。

2. 可电沉积涂料组合物，其中所述组合物包含具有官能团的聚合物和混合物，其中所述混合物包含未取代的环状胍和附加组分，所述未取代的环状胍是 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯，其中所述环状胍和所述附加组分各自对所述官能团呈反应性，所述官能团包括环氧基。

3. 权利要求 2 的可电沉积涂料组合物，其中所述附加组分包括多胺、伯胺、仲胺、叔胺、硫化物、或其组合。

4. 权利要求 3 的可电沉积涂料组合物，其中所述附加组分包括所述多胺与碳酸酯的反应产物。

5. 权利要求 4 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺包括至少一种伯胺和至少一种仲胺。

6. 权利要求 5 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺的至少一部分伯胺与所述碳酸酯反应以形成氨基甲酸酯。

7. 权利要求 6 的可电沉积涂料组合物，其中所述碳酸酯为环状碳酸酯。

8. 权利要求 7 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯或其混合物。

9. 权利要求 7 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状碳酸酯包括碳酸亚丙酯以及所述多胺包括双六亚甲基三胺。

10. 权利要求 5 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺包括二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、双六亚甲基三胺、N- 羟乙基乙二胺、六亚甲基三胺、或其组合。

11. 权利要求 3 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺包括三氨基乙胺。

12. 权利要求 2 的可电沉积涂料组合物，其中所述附加组分包括胺，所述胺含有包括醇、叔胺、脲、酮亚胺、氨基甲酸酯、或其组合的附加官能团。

13. 权利要求 12 的可电沉积涂料组合物，其中所述氨基甲酸酯是氨基甲酸乙酯。

14. 权利要求 4 的可电沉积涂料组合物，其中所述硫化物包括羟基官能的硫化物。

15. 权利要求 14 的可电沉积涂料组合物，其中所述羟基官能的硫化物包括硫代双乙醇。

16. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述反应产物为阳离子型聚合物。

17. 权利要求 16 的可电沉积涂料组合物，其中所述阳离子型聚合物通过用酸中和所述环状胍的至少一部分而形成。

18. 权利要求 17 的可电沉积涂料组合物，其中所述酸包括乙酸、乳酸、氨基磺酸、甲磺酸、二羟甲基丙酸、对甲苯磺酸、甲酸、或其组合。

19. 权利要求 17 的可电沉积涂料组合物，其中所述酸包括氨基磺酸。

20. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述涂料组合物不含金属催化剂。

21. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物包含用于所述聚合物的固化剂。

22. 权利要求 21 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂的至少一部分被化学键合到

所述聚合物上。

23. 权利要求 21 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂的至少一部分不被化学键合到所述聚合物上。

24. 权利要求 21 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包括氨基甲酸酯、异氰酸酯、酯、或其组合。

25. 权利要求 24 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包括氨基甲酸酯，和其中所述固化剂的一部分是至少部分封端的。

26. 权利要求 24 的可电沉积涂料组合物，其中所述氨基甲酸酯固化剂包括多胺与碳酸酯的反应产物。

27. 权利要求 26 的可电沉积涂料组合物，其中所述碳酸酯包括环状碳酸酯。

28. 权利要求 27 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯或其混合物。

29. 权利要求 26 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状碳酸酯包括碳酸亚丙酯和所述多胺包括双六亚甲基三胺。

30. 权利要求 26 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺包括二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、双六亚甲基三胺、异佛尔酮二胺、4’－双－氨基环己基胺、亚二甲苯二胺、N-羟乙基乙二胺、六亚甲基三胺、三氨基乙胺、或其组合。

31. 权利要求 26 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺包括伯胺。

32. 权利要求 31 的可电沉积涂料组合物，其中所述多胺的伯胺与所述碳酸酯反应。

33. 权利要求 21 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包括异氰酸酯与醇的反应产物。

34. 权利要求 33 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包含脂族异氰酸酯、芳族异氰酸酯、或其组合。

35. 权利要求 34 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包含芳族异氰酸酯，和其中所述芳族异氰酸酯用一元醇至少部分地封端。

36. 权利要求 35 的可电沉积涂料组合物，其中所述一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、2-乙基己醇、丁氧基乙醇、己氧基乙醇、2-乙基己氧基乙醇、环己醇、苯甲醇、甲基苯基甲醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、或其组合。

37. 权利要求 21 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包括所述环状胍与异氰酸酯的反应产物。

38. 权利要求 37 的可电沉积涂料组合物，其中所述异氰酸酯包括脂族异氰酸酯、芳族异氰酸酯、或其组合。

39. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述涂料组合物进一步包含金属、金属氧化物、金属盐、烷基金属、烷基金属氧化物、烷基金属盐、或其组合。

40. 权利要求 39 的可电沉积涂料组合物，其中所述金属、所述金属氧化物、所述金属盐、所述烷基金属、所述烷基金属氧化物、所述烷基金属盐包含铋、锡、钇、镧、钴、铈、镁、锌、锆、钛、锰、钨、钼、或其组合。

41. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状胍基于所述可电沉积涂料组合物的全部树脂固体的重量占 0.01-7wt％。

42. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状胍基于所述可电沉积涂料组合物的全部树脂固体的重量占 0.2-4wt％。

43. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物包含主要载体，和其中所述主要载体包含所述环状胍。

44. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物包含研磨载体，和其中所述研磨载体包含所述环状胍。

45. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物进一步包含缩孔控制添加剂，和其中所述缩孔控制添加剂包含所述环状胍。

46. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物进一步包含微凝胶，和其中所述微凝胶包含所述环状胍。

47. 权利要求 1 的可电沉积涂料组合物，其中所述可电沉积涂料组合物包含所述环状胍与单官能化合物的反应产物。

48. 权利要求 47 的可电沉积涂料组合物，其中所述单官能化合物为单缩水甘油基化合物。

49. 权利要求 47 的可电沉积涂料组合物，其中所述单缩水甘油基化合物包括苯酚缩水甘油醚、2- 乙基己基缩水甘油醚、癸酸缩水甘油酯、或其组合。

50. 可电沉积涂料组合物，其包含

聚合物与未取代的环状胍的聚合物反应产物，其中所述聚合物反应产物包含反应性官能团，所述聚合物包括环氧官能团，所述未取代的环状胍是 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯 ；和

对所述反应性官能团呈反应性的固化剂。

51. 权利要求 50 的可电沉积涂料组合物，其中所述环状胍经由所述环状胍与所述环氧官能团的反应而反应至所述聚合物中。

52. 权利要求 50 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂是至少部分封端的。

53. 权利要求 50 的可电沉积涂料组合物，其中所述固化剂包括异氰酸酯。

54. 可电沉积涂料组合物，其包含含有未取代的环状胍和氨基甲酸酯的聚合物，所述未取代的环状胍是 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯，所述环状胍经由与所述聚合物的环氧官能团反应而引入所述聚合物中。

55. 权利要求 54 的可电沉积涂料组合物，其中所述氨基甲酸酯来源于多胺与环状碳酸酯的反应产物。

56. 权利要求 55 的可电沉积涂料组合物，其中所述反应产物包含伯胺和仲胺，和其中所述反应产物经由所述仲胺与所述聚合物的所述环氧官能团反应而反应至所述聚合物中。

57. 涂覆有权利要求 1 的可电沉积涂料的基材。

包含环状胍的可电沉积涂料组合物

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及包含环状胍的可电沉积涂料组合物。

背景技术

[0003] 二烃基氧化锡传统上用作电沉积涂料的固化催化剂。然而，二烃基氧化锡由于环境考虑而受到各国许多法规限制。因此，铋已经日益频繁地代替二烃基氧化锡用作电沉积涂料的固化催化剂。然而，存在许多与使用铋作为固化催化剂有关的缺点。例如，铋对于各种电沉积组合物而言当与二烃基氧化锡相比时往往是不那么有效的催化剂。此外，将来可能存在与使用铋作为固化催化剂相关的成本和可用性问题。因此，需要用于电沉积涂料中的替代催化剂。此外，还需要基本上不含锡的电沉积涂料。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明涉及包含环状胍的可电沉积涂料组合物。

[0006] 发明详述

[0007] 用于本文时，除非另有明确说明，所有数字例如表示值、范围、量或百分比的那些数字可以像前面有措辞“约”一样来理解，即使该术语没有明确出现。此外，应当注意复数术语和 / 或措辞包括其单数等同物，反之亦然。例如，“一种”环状胍、“一种”聚合物、“一种”交联剂以及任何其它组分是指一种或多种的这些组分。

[0008] 当提及任何数值范围时，这样的范围被理解为包括所述范围最小值与最大值之间的每一数字和 / 或区段。

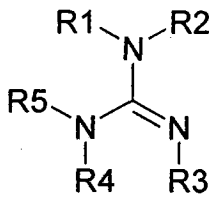
[0009] 本文使用的术语“多元醇”或其变体宽泛地指每分子具有平均两 个或更多个羟基的物质。

[0010] 本文使用的术语“聚合物”宽泛地指预聚物、低聚物以及均聚物和共聚物。应当注意前缀“多“是指二或更多。

[0011] 如上所述，本发明涉及包含环状胍的可电沉积涂料组合物。将理解“胍”是指具有下列通式结构的化合物、结构部分和 / 或残基 ：

[0012]

(I)



[0013] 其中 R1、R2、R3、R4、R5（即结构 (I) 的取代基 ）各自可以包括氢、（环 ）烷基、芳基、芳族、有机金属、聚合物结构、或者可以一起形成环烷基、芳基或芳族结构，和其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 可以相同或不同。本文使用的“（环 ）烷基”是指烷基和环烷基二者。当 R

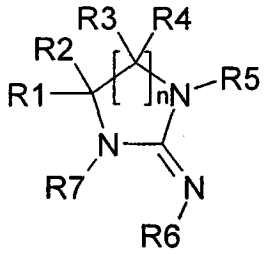
基团中的任一个“可以一起形成（环）烷基、芳基和/或芳族基团”时，它是指任何两个相邻的R基团连接以形成环状结构部分，例如下述结构(II)-(V)中的环。

[0014] 将理解在一些实施方案中，结构(I)中描绘的碳原子与氮原子之间的双键可以位于碳原子与结构(I)的另一氮原子之间。因此，结构(I)的各个取代基可以根据双键在该结构内所处的位置与不同的氮相连。

[0015] 在某些实施方案中，所述环状胍包括结构(I)的胍，其中结构(I)的两个或更多个R基团一起形成一个或多个环。换句话说，在一些实施方案中所述环状胍包含≥1个环。例如，所述环状胍可以是下述结构(II)和/或(III)所示的单环胍(1个环)，或者所述环状胍可以是下述结构(IV)和(V)所示的多环胍（≥2个环）。

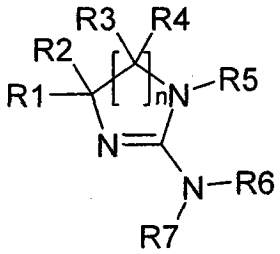
[0016]

(II)

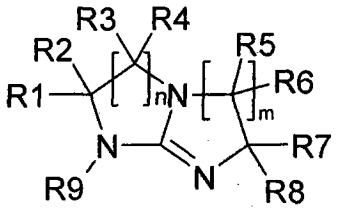


[0017]

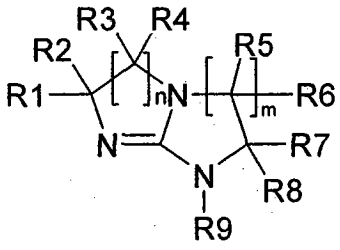
(III)



(IV)



(V)



[0018] 结构(II)和/或(III)的每个取代基R1-R7可以包括氢、(环)烷基、芳基、芳族、有机金属、聚合物结构、或者可以一起形成环烷基、芳基或芳族结构，和其中R1-R7可以相

同或不同。类似地，结构 (IV) 和 (V) 的每个取代基 R1-R9 可以是氢、烷基、芳基、芳族、有机金属、聚合物结构、或者可以一起形成环烷基、芳基或芳族结构，和其中 R1-R9 可以相同或不同。此外，在结构 (II) 和 / 或 (III) 的一些实施方案中，R1-R7 的某些组合可以是相同环结构的一部分。例如，结构 (II) 的 R1 和 R7 可以形成单环结构的一部分。此外，在一些实施方案中，将理解可以选择取代基 (结构 (II) 和 / 或 (III) 的 R1-R7 以及结构 (IV) 和 / 或 (V) 的 R1-R9) 的任意组合，只要这些取代基不会实质上干扰环状胍的催化活性。

[0019] 在某些实施方案中，所述环状胍中的每个环由≥ 5 个成员 (member) 构成。例如，该环状胍可以是 5 元环、6 元环或 7 元环。本文使用的术语“成员”是指位于环结构中的原子。因此，5 元环将在环结构中具有 5 个原子 (结构 (II)-(V) 中的“n”和 / 或“m”＝ 1)，6 元环将在环结构中具有 6 个原子 (结构 (II)-(V) 中的“n”和 / 或“m”＝ 2)，7 元环将在环结构中具有 7 个原子 (结构 (II)-(V) 中的“n”和 / 或“m”＝ 3)。将理解如果所述环状胍由≥ 2 个环构成 (例如结构 (IV) 和 (V))，所述环状胍的每个环中的成员数目可以相同或不同。例如，一个环可以是 5 元环而另一个环可以是 6 元环。如果环状胍由≥ 3 个环构成，则除了前一句中所述的组合之外，该环状胍的一个环中的成员数目可以与该环状胍的任何其它环中的成员数目不同。

[0020] 还将理解在所述环状胍的某些实施方案中，结构 (II)-(V) 的氮原子可以进一步具有与其相连的附加原子。此外，在一些实施方案中，该环状胍可以是取代的或未取代的。例如，本文中连同环状胍一起使用的“取代的”在某些实施方案中是指其中结构 (II) 和 / 或 (III) 的 R5、R6 和 / 或 R7 和 / 或结构 (IV) 和 / 或 (V) 的 R9 不是氢的环状胍。本文中连同环状胍一起使用的“未取代的”在某些实施方案中是指其中结构 (II) 和 / 或 (III) 的 R1-R7 和 / 或结构 (IV) 和 / 或 (V) 的 R1-R9 为氢的环状胍。在一些实施方案中，未取代的环状胍为 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯。

[0021] 已经惊讶地发现所述环状胍本身是用于可电沉积涂料组合物的催化剂 (例如固化催化剂)。因此，将环状胍引入可电沉积涂料组合物中可以减少和 / 或消除诸如锡和 / 或铋的金属催化剂在可电沉积涂料组合物中的使用。

[0022] 在一些实施方案中，本发明的环状胍与金属、例如金属离子组合使用，该金属可以加入到可电沉积涂料组合物中。可以与该环状胍组合使用的金属包括但不限于铋、锡、锌、锆、钛、锰、钨、钇、钼、镧、钴、铈、镁、或其组合。注意前一句中所述的金属的氧化物和 / 或盐以及包含所述金属之一的有机官能化物质也可以用于本发明中。此外，将会理解所述金属物种中的一些本身是催化剂，因此在环状胍的情况下充当助催化剂。因此，通过将环状胍与金属组合使用可以减少可电沉积涂料组合物中的金属催化剂的量。

[0023] 在一些实施方案中，所述可电沉积涂料组合物基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量包含≥ 0.01wt％或≥ 0.2wt％的环状胍。在其它实施方案中，所述可电沉积涂料组合物基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量包含≤ 7wt％或≤ 4wt％或≤ 2wt％的环状胍。在某些实施方案中，存在于可电沉积涂料组合物中的环状胍的量可以在前面句子中所述的值的任意组合之间，包括端值。例如，在某些实施方案中，所述可电沉积涂料组合物基于该可电沉积涂料组合物的树脂固体的总重量包含 0.6-2.0wt％的环状胍。

[0024] 如同下文将会更详细论述的那样，可以用各种手段将前述段落中描述的环状胍引入可电沉积涂料组合物中。例如，可以将环状胍 :(i) 作为添加剂加入到可电沉积涂料组合

物中；(ii) 引入可电沉积涂料组合物的主要成膜聚合物中；(iii) 引入可电沉积涂料组合物的研磨载体 (grind vehicle) 组分的水分散性聚合物中；(iv) 用于封端可电沉积涂料组合物中的固化剂；(v) 引入缩孔控制添加剂 (crater controladditive) 的一部分中；(vi) 引入微凝胶中；和 / 或 (vii) 以它们的任意组合使用。

[0025] 电沉积浴典型地作为双组分供应：(i) 主要载体 (main vehicle) 和 (ii) 研磨载体。第一组分（主要载体）可以是未着色的树脂进料，其一般包含树脂共混物。在某些实施方案中，该树脂共混物包含 (a) 具有反应性官能团的主要成膜聚合物（例如含活性氢的含离子盐基团的树脂），(b) 对成膜聚合物上的官能团呈反应性的固化剂，和 (c) 任何附加的水分散性未着色组分。众多主要成膜聚合物是已知的并且可以用于本发明的电沉积浴中，只要该聚合物是“水分散性的”。本文使用的“水分散性”将意味着物质适于在水中溶解、分散和 / 或乳化。用于本发明的主要成膜聚合物在本质上是离子型的。因此，在一些实施方案中，该主要成膜聚合物是阳离子型的。换句话说，该主要成膜聚合物包含阳离子盐基团，该基团一般通过用酸中和成膜聚合物上的官能团而制成，该基团使得主要成膜聚合物能够被电沉积至阴极上。

[0026] 适合用于阳离子型电涂布涂料组合物的主要成膜聚合物的实例包 括但不限于来源于多环氧化物、丙烯酸类、聚氨酯和 / 或聚酯的阳离子型聚合物、含羟基的聚合物、含胺盐基团的聚合物、或其组合。应当注意在一些实施方案中主要成膜聚合物为前一句所述的聚合物的共聚物。

[0027] 因此，在一些实施方案中，主要成膜聚合物为来源于多环氧化物的阳离子型聚合物（阳离子型树脂）。例如，该主要成膜聚合物可以通过使多环氧化物与含多羟基的物质一起反应以扩链或增加多环氧化物的分子量而制成，该含多羟基的物质选自含醇羟基的物质和含酚羟基的物质。如同下文将会更详细论述的那样，该反应产物可以接着与阳离子盐基团形成剂反应以产生阳离子型聚合物。

[0028] 在某些实施方案中，典型地如下制备扩链的多环氧化物：使多环氧化物和含多羟基的物质“纯净地”或者在惰性有机溶剂的存在下一起反应，所述溶剂诸如酮、包括甲基异丁基酮和甲基戊基酮，芳族物质例如甲苯和二甲苯，以及二醇醚例如二甘醇二甲醚。该反应典型地在 80℃ -160℃的温度下进行 30-180 分钟直至得到含环氧基团的树脂反应产物。

[0029] 在一些实施方案中，反应物的当量比（即环氧：含多羟基的物质）为 1.00 ： 0.50-1.00 ： 2.00。

[0030] 在某些实施方案中，所述多环氧化物典型地具有至少两个 1,2- 环氧基团。该环氧化合物可以是饱和的或不饱和的，环状的或无环的，脂族的、脂环族的、芳族的或杂环的。此外，该环氧化合物可以含有取代基例如卤素、羟基和醚基。

[0031] 多环氧化物的实例为 1,2- 环氧当量 (epoxy equivalency) 大于 1 和 / 或 2 的那些；即，每分子具有平均两个环氧化物基团的多环氧化物。适合的多环氧化物包括多元醇例如环状多元醇的多缩水甘油醚，以及多元酚例如双酚 A 的多缩水甘油醚。这些多环氧化物可以通过用表卤代醇或二卤代醇例如表氯醇或二氯丙醇在碱存在下醚化多元酚而制备。除了多元酚以外，其它环状多元醇也可以用于制备环状多元醇的多缩水甘油醚。其它环状多元醇的实例包括脂环族多元醇，特别是诸 如氢化双酚 A、1,2- 环己烷二醇和 1,2- 双（羟基甲基）环己烷的脂环族多元醇。

[0032] 在某些实施方案中，所述多环氧化物的环氧化物当量≥ 180。在一些实施方案中，所述多环氧化物的环氧化物当量≤ 2000。在其它实施方案中，所述多环氧化物具有在前述值的任意组合之间的环氧化物当量，包括端值。例如，某些实施方案中多环氧化物的环氧化物当量为 186-1200。

[0033] 含环氧基团的丙烯酸类聚合物也可以用于本发明。在某些实施方案中，含环氧基团的丙烯酸类聚合物的环氧当量≥ 750。在其它实施方案中，含环氧基团的丙烯酸类聚合物的环氧当量≤ 2000。在一些实施方案中，所述含环氧基团的丙烯酸类聚合物具有在前述值的任意组合之间的环氧当量，包括端值。

[0034] 用于扩链或者增加多环氧化物的分子量（即通过羟基 - 环氧反应）的含多羟基的物质的实例包括含醇羟基的物质和含酚羟基的物质。含醇羟基的物质的实例为简单多元醇例如新戊二醇；聚酯多元醇例如美国专利 4,148,772 中所述的那些；聚醚多元醇例如美国专利 4,468,307 中所述的那些；以及氨基甲酸酯二醇例如美国专利 4,931,157 中所述的那些。含酚羟基的物质的实例为多元酚例如双酚 A、间苯三酚、邻苯二酚和间苯二酚。也可以使用含醇羟基的物质和含酚羟基的物质的混合物。

[0035] 所述主要成膜聚合物可以含有阳离子盐基团，该基团可以如下引入树脂分子中：使如上所述制备的树脂反应产物进一步与阳离子盐基团形成剂反应。“阳离子盐基团形成剂”是指对环氧基团呈反应性而且可以在与环氧基团反应之前、期间或之后被酸化以形成阳离子盐基团的物质。合适的物质的实例包括胺类，例如可以在与环氧基团反应之后被酸化以形成胺盐基团的伯胺或仲胺，或者可以在与环氧基团反应之前被酸化并且在与环氧基团反应之后形成季铵盐基团的叔胺。其它阳离子盐基团形成剂的实例为硫化物，其可以在与环氧基团反应之前与酸混合并且在随后与该环氧基团反应时形成叔锍盐基团。

[0036] 当胺类用作阳离子盐形成剂时，可以使用单胺、含羟基的胺、多胺、或其组合。

[0037] 由于伯胺相对于环氧基团而言是多官能的而且具有更大的使反应混合物胶凝的倾向，因此与伯胺相比，更经常使用叔胺和仲胺。如果使用多胺或伯胺，可以在相当于多环氧化物中的环氧官能团显著化学计量过量的情况下使用它们以便防止胶凝，并且可以在反应结束时通过真空气提或者其它技术从反应混合物中除去过量的胺。可以将环氧加入到胺中以确保过量的胺。

[0038] 含羟基的胺的实例包括但不限于烷醇胺、二烷醇胺、烷基烷醇胺、和芳烷基烷醇胺，其中在烷醇基、烷基和芳基的每一个中含有 1-18 个碳原子、例如 1-6 个碳原子。具体实例包括乙醇胺、N- 甲基乙醇胺、二乙醇胺、N- 苯基乙醇胺、N,N- 二甲基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、3- 氨基丙基二乙醇胺和 N-(2- 羟基乙基）- 哌嗪。

[0039] 也可以使用诸如单 -、二 - 和三烷基胺及混合的芳基 - 烷基胺之类的不含羟基的胺类，或者被除了羟基以外的不会不利地影响胺与环氧之间反应的基团取代的胺类。具体实例包括乙胺、甲乙胺、三乙胺、N- 苄基二甲胺、二椰油胺 (dicocoamine)、3- 二甲基氨基丙胺和 N,N- 二甲基环己胺。

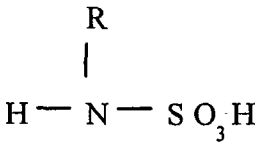
[0040] 上述胺类的混合物也可以用于本发明中。

[0041] 伯胺和 / 或仲胺与多环氧化物的反应当将胺与多环氧化物混合时发生。可以将胺加入到多环氧化物中，反之亦然。该反应可以纯净地或者在合适溶剂例如甲基异丁基酮、二甲苯或 1- 甲氧基 -2- 丙醇的存在下进行。该反应一般是放热的，并且可能需要冷却。然而，

可以加热到 50℃ -150℃的适度温度以加速反应。

[0042] 通过用酸至少部分中和而使伯胺和 / 或仲胺与多环氧化物的反应产物成为阳离子型和水分散性的。适合的酸包括有机酸和无机酸。适合的有机酸的非限制性实例包括甲酸、乙酸、甲磺酸和乳酸。适合的无机酸的非限制性实例包括磷酸和氨基磺酸。“氨基磺酸”是指氨基磺酸本身或其衍生物，例如具有下式的那些 ：

[0043]



[0044] 其中 R 为氢或具有 1-4 个碳原子的烷基。

[0045] 注意上述酸的混合物也可以用于本发明中。

[0046] 阳离子型可电沉积涂料组合物的中和程度随着所涉及的特点反应产物而变化。然而，应当使用足够的酸以在水中分散可电沉积涂料组合物。典型地，所用酸的量提供全部中和的至少 20％。可以使用超过 100％全部中和所需量的过量的酸。例如，在一些实施方案中，用于中和可电沉积涂料组合物的酸的量基于该可电沉积涂料组合物中的全部胺为≥ 1％。在其它实施方案中，用于中和可电沉积涂料组合物的酸的量基于该可电沉积涂料组合物中的全部胺为≤ 100％。在某些实施方案中，用于中和可电沉积涂料组合物的酸的总量在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，用于中和可电沉积涂料组合物的酸的总量基于该可电沉积涂料组合物中的全部胺可以是 20％、35％、50％、60％或 80％。

[0047] 在叔胺与多环氧化物的反应中，可以使叔胺与中和酸预反应以形成胺盐，接着该胺盐与多环氧化物反应以形成含季铵盐基团的树脂。通过将胺盐与多环氧化物在水中混合而进行该反应。典型地，水的存在量基于全部反应混合物固体为 1.75-20wt％。

[0048] 在形成含季铵盐基团的树脂中，反应温度可以从反应将会进行的最低温度、一般是室温或略高于室温，到最高 100℃的温度变化（大气压下）。在更高的压力下，可以使用更高的反应温度。在一些实施方案中，反应温度为 60℃ -100℃。可以使用诸如空间位阻酯、醚或空间位阻酮的溶剂，但是溶剂的使用不是必要的。

[0049] 除了上述伯胺、仲胺和叔胺以外，与多环氧化物反应的一部分胺可以是多胺的酮亚胺，例如美国专利 4,104,147 第 6 栏第 23 行 - 第 7 栏第 23 行中所述的。酮亚胺基团在将胺 - 环氧树脂反应产物分散在水中时分解。在本发明的一种实施方案中，存在于树脂 (a) 中的活性氢的至少一部分包括来源于含酮亚胺的化合物与含环氧基团的物质（诸 如上述那些）反应的伯胺基。

[0050] 除了含胺盐和季铵盐基团的树脂以外，含叔锍基团的阳离子型聚合物也可以用于本发明的组合物中。这些树脂的实例及其制备方法在美国专利 3,793,278 和 3,959,106 中得到描述。

[0051] 适合的含活性氢、含阳离子盐基团的树脂可以包括任选地连同一种或多种其它可聚合的烯键式不饱和单体一起的一种或多种丙烯酸或（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物。适合的丙烯酸或（甲基）丙烯酸的烷基酯包括（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2- 乙基己酯。适合的其它可共聚的烯键式不饱和单体包括腈类例如丙烯腈和（甲基）丙烯腈，乙烯基和亚乙烯基卤化物例如

氯乙烯和偏二氟乙烯以及乙烯基酯例如乙酸乙烯酯。可以使用酸和酸酐官能的烯键式不饱和单体例如丙烯酸、(甲基)丙烯酸或酸酐、衣康酸、马来酸或酸酐、或富马酸。包括丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺和N-烷基取代的(甲基)丙烯酰胺的酰胺官能单体也是适合的。可以使用乙烯基芳族化合物例如苯乙烯和乙烯基甲苯,只要不需要高水平的聚合物耐光降解性。

[0052] 可以通过使用诸如丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸羟基烷基酯或丙烯酸氨基烷基酯和甲基丙烯酸氨基烷基酯的官能单体将诸如羟基和氨基的官能团引入所述丙烯酸类聚合物中。可以通过使用诸如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(3,4-环氧环己基)乙酯或烯丙基缩水甘油醚的官能单体,将环氧化物官能团(用于转化成阳离子盐基团)引入所述丙烯酸类聚合物中。作为选择,可以通过使丙烯酸类聚合物上的羧基与表卤代醇或二卤代醇例如表氯醇或二氯丙醇反应而将环氧化物官能团引入所述丙烯酸类聚合物中。

[0053] 可以通过传统的自由基引发的聚合技术,例如溶液或乳液聚合,如同本领域中已知的那样,使用包括有机过氧化物和偶氮类化合物在内的合适催化剂以及任选地链转移剂如α-甲基苯乙烯二聚体和叔十二烷基硫醇,制备所述丙烯酸类聚合物。适合形成含活性氢的阳离子型聚合物并且可以用于本发明的可电沉积涂料组合物中的附加丙烯酸类聚合物包括美国专利3,455,806和3,928,157中所述的那些树脂。

[0054] 如上所述,主要成膜聚合物也可以来源于聚氨酯。可以使用的聚氨酯包括如下制备的聚合物多元醇:将诸如上述那些的聚酯多元醇或丙烯酸类多元醇与多异氰酸酯反应以使得OH/NCO当量比大于1:1从而产物中存在游离羟基。较小的多元醇例如上述用于聚酯制备中的那些也可以代替聚合物多元醇或与其组合使用。

[0055] 适于形成含活性氢的阳离子型聚合物的聚氨酯聚合物的另外实例包括通过使聚醚多元醇和/或聚醚多胺与多异氰酸酯反应所制备的聚氨酯、聚脲、和聚(氨酯-脲)聚合物。所述聚氨酯聚合物在美国专利No.6,248,225中有述。

[0056] 可以通过本领域公知的方法将环氧化物官能团引入聚氨酯中。例如,可以通过使缩水甘油与游离异氰酸酯基团反应而引入环氧化物基团。

[0057] 也可以通过羟基官能的硫化物例如硫代二甘醇和硫代二丙醇的至少部分反应而制成含锍基团的聚氨酯,该反应导致将硫引入聚合物主链中。该含硫聚合物接着与单官能环氧化合物在酸存在下反应以形成锍基团。适合的单官能环氧化合物包括环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油、苯基缩水甘油醚和出自Resolution Performance Products的CARDURA E。

[0058] 除了来源于多环氧化物或聚氨酯以外,所述主要成膜聚合物也可以来源于聚酯。所述聚酯可以用已知方法通过多元醇和多元羧酸的缩合而制备。合适的多元醇包括例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、和季戊四醇。用于制备聚酯的合适多元羧酸的实例包括琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸和偏苯三酸。除了上述多元羧酸以外,可以使用所述酸的官能等价物例如如果存在的话它们的酸酐、或者所述酸的低级烷基酯例如甲基酯。此外,也可以将羟基酸和/或内酯例如己内酯和/或12-羟基硬脂酸用作聚酯的组分。

[0059] 所述聚酯包含可用于固化反应的游离羟基的一部分(由聚酯制备期间使用过量

的多元醇和/或高级多元醇所致）。

[0060] 可以通过使聚酯上的羧基与表卤代醇或二卤代醇例如表氯醇或二氯丙醇反应而将环氧化物官能团引入聚酯中。作为选择，在一些实施方案中，可以通过羧基与过量多环氧化物反应而将酸官能的聚酯引入环氧聚合物中。

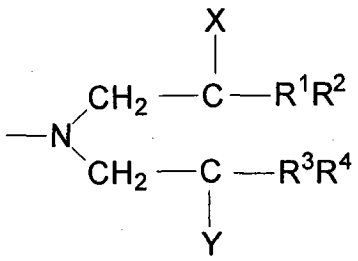
[0061] 可以通过上述类型的含环氧基团的聚合物与硫化物在酸存在下反应而引入锍盐基团，如在美国专利3,959,106和4,715,898中所述的。可以使用类似的反应条件将锍基团引入所述聚酯主链上。

[0062] 在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物进一步包含来源于侧挂和/或末端氨基的阳离子胺盐基团。“末端和/或侧挂”是指伯和/或仲胺基作为从聚合物主链上侧挂或者在其末端处的取代基存在，或者是从聚合物主链上侧挂和/或位于末端的基团的端基取代基。换句话说，阳离子胺盐基团所源自的氨基不需要处于聚合物主链中。侧挂和/或末端氨基可以具有下列结构(I)或(II)：

[0063] (V)-NHR

[0064] 和/或

[0065]



(VI)

[0066] 其中R表示H或C_1-C_{18}烷基；R^1、R^2、R^3和R^4相同或不同，并且各自独立地表示H或C_1-C_4烷基；以及X和Y可以相同或不同，并且各自独立地表示羟基和/或氨基。

[0067] 连同结构(V)和(VI)使用的“烷基”是指烷基和芳烷基、环状或无环的、线型或支化的一价烃基。所述烷基可以是未取代的或者被一个或多个杂原子、例如非碳非氢原子如一个或多个氧、氮或硫原子取代的。

[0068] 由上述结构(V)和(VI)表示的侧挂和/或末端氨基可以来源于选自以下的化合物：氨、甲胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、N-羟乙基乙二胺、二亚乙基三胺及其混合物。这些化合物中的一种或多种与上述聚合物中的一种或多种例如多环氧化物聚合物反应，其中使环氧基团经由与多胺的反应开环，从而提供末端氨基和仲羟基。

[0069] 在一些实施方案中，末端氨基具有结构(VI)，其中X和Y均包含伯氨基(例如来源于二亚乙基三胺的氨基)。应当理解在这种情况下，与聚合物反应之前，伯氨基可以例如通过与酮例如甲基异丁基酮反应形成二酮亚胺而封端。所述酮亚胺为美国专利4,104,147第6栏第23行-第7栏第23行中所述的那些。酮亚胺基团可以在将胺-环氧反应产物分散于水中时分解，从而提供作为固化反应位点的游离伯胺基。

[0070] 在某些实施方案中，侧挂和/或末端氨基所源自的胺包括伯和/或仲胺基，以使得所述胺的活性氢将通过与至少部分封端的脂族多异氰酸酯固化剂反应被消耗，从而在固化

反应期间形成脲基团或连接。

[0071] 应当理解，在一些实施方案中，与主要成膜聚合物有关的活性氢包括在足以固化如前所述的可电沉积涂料组合物的温度（即 182.2℃ (360° F) 或以下的温度）下对异氰酸酯呈反应性的任何活性氢。该活性氢典型地来源于反应性的羟基、以及伯和仲氨基，包括混合基团例如羟基和伯氨基。在本发明的一些实施方案中，活性氢的至少一部分来源于包括酚羟基在内的羟基。在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物的活性氢含量为每克树脂固体≥ 1 毫当量活性氢。在其它实施方案中，所述主要成膜聚合物的活性氢含量为每克树脂固体≤ 4 毫当量活性氢。在某些实施方案中，所述主要成膜聚合物的活性氢含量在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物的活性氢含量为每克树脂固体 2-3 毫当量活性氢。

[0072] 阳离子盐基团形成的程度应当为使得在将所述树脂与水性介质和其它成分混合时，将形成可电沉积涂料组合物的稳定分散体。“稳定分散体”是指没有沉降或者如果发生一些沉降的话可容易地再分散的分散体。此外，该分散体应当具有足够的阳离子特性，以便当浸没于该水分散体中的阴极和阳极之间建立电势时，被分散的树脂颗粒将电沉积在阴极上。

[0073] 在某些实施方案中，本发明可电沉积涂料组合物中的主要成膜聚合物包含每克树脂固体≥ 0.1 毫当量的阳离子盐基团。在其它实施方案中，所述主要成膜聚合物包含每克树脂固体≤ 3.0 毫当量的阳离子盐基团。在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物中以每克树脂固体计阳离子盐基团的毫当量在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，在一些实施方案中，可电沉积涂料组合物包含每克树脂固体 0.1-0.7 毫当量的阳离子盐基团。

[0074] 此外，在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物典型地是非胶凝的，其具有≥ 2000 的数均分子量。在其它实施方案中，所述主要成膜聚合物是非胶凝的并且具有≤ 15,000 的数均分子量。在某些实施方案中，所述主要成膜聚合物的平均分子量在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，在一些实施方案中，所述主要成膜聚合物的平均分子量为 5000-10,000。本文使用的“非胶凝的”是指基本上不含交联的聚合物，并且在阳离子盐基团形成之前，当溶解于合适溶剂中时该树脂具有可测量的特性粘度。相反，具有基本上无穷大分子量的胶凝树脂将会具有过高以至于不能测量的特性粘度。

[0075] 在某些实施方案中，所述主要成膜聚合物基于可电沉积涂料组合物中存在的全部树脂固体的重量以≥ 40wt％的量存在于该可电沉积涂料组合物中。在其它实施方案中，所述主要成膜聚合物基于可电沉积涂料组合物中存在的全部树脂固体的重量以≤ 95wt％的量存在于该可电沉积涂料组合物中。在一些实施方案中，可电沉积涂料组合物中的主要成膜聚合物的重量百分比在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，所述主要成膜聚合物基于可电沉积涂料组合物中存在的全部树 脂固体的重量以 50-75wt％的量存在于该可电沉积涂料组合物中。

[0076] 在一些实施方案中，主要成膜聚合物可以选自阳离子型丙烯酸类聚合物，例如在美国专利 3,455,806 和 3,928,157 中所述的那些。在一些实施方案中，主要成膜聚合物可以选自美国专利 6,165,338 和 4,543,376 中所述的聚合物，这些专利通过引用并入本文。在某些实施方案中，主要成膜聚合物可以选自含羟基的聚合物，其包括但不限于如下的反应产物 :(i) 双酚 A 和环氧乙烷，(ii) 双酚 A 和环氧丙烷，(iii) 双酚 A 和聚环氧乙烷和 / 或

聚环氧丙烷二胺，和 / 或 (iv) 双酚 A 和双酚 A 二缩水甘油醚。在其它实施方案中，主要成膜聚合物可以是含胺盐基团的聚合物，其包括但不限于多环氧化物与伯胺或仲胺的酸增溶的反应产物，例如美国专利 3,663,389、3,984,299、3,947,338、3,947,339 和 4,116,900 中所述的那些。合适的伯胺或仲胺包括但不限于甲基乙醇胺、二乙醇胺、二亚乙基三胺二酮亚胺、二乙胺、二甲胺、其它二烷基胺、氨基丙基二乙醇胺、或其组合。通常，这些含胺盐基团的聚合物与封端异氰酸酯固化剂组合使用。该异氰酸酯可以是完全封端的，如前述美国专利 3,984,299 中所述的，或者该异氰酸酯可以是部分封端的并且与聚合物主链反应，例如在美国专利 3,947,338 中所述的。另外，如同美国专利 4,134,866 和 DE-OS No. 2,707,405 中所述的单组分组合物可以用作成膜树脂。

[0077] 除了含胺盐基团的聚合物以外，也可以使用含季铵盐基团的聚合物。这些聚合物的实例为通过使有机多环氧化物与叔胺盐反应而形成的那些聚合物。这些聚合物在美国专利 3,962,165、3,975,346 和 4,001,101 中得到描述。其它阳离子型聚合物的实例为含叔锍盐基团的聚合物和含季鏻盐基团的聚合物，例如分别在美国专利 3,793,278 和 3,984,922 中所述的那些。另外，可以使用经由酯交换固化的成膜聚合物，例如在欧洲申请 No. 12463 中描述的。此外，可以使用由曼尼希碱制备的阳离子组合物，例如在美国专利 4,134,932 中描述的。

[0078] 如上所述，除了 (a) 主要成膜聚合物以外，树脂共混物进一步包含 (b) 固化剂 (交联剂)，其对主要成膜聚合物上的反应性官能团例如活性 氢基团呈反应性。可以在本发明中使用的固化剂包括但不限于氨基甲酸酯 (urethane)、异氰酸酯、酯、或其组合。

[0079] 将理解氨基甲酸酯固化剂的非限制性实例包括 (i) 胺 - 碳酸酯反应和 / 或 (ii) 异氰酸酯 - 醇反应的产物。

[0080] 可以用于形成所述氨基甲酸酯固化剂的合适的环状碳酸酯的非限制性实例包括但不限于碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、或其组合。可以用于形成所述氨基甲酸酯的合适的无环碳酸酯的非限制性实例包括但不限于碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯、或其组合。在本发明的一些实施方案中，无环碳酸酯包括碳酸二甲酯。可以用于形成所述氨基甲酸酯的合适的胺类的非限制性实例包括但不限于二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、双六亚甲基三胺、异佛尔酮二胺、4’- 双 - 氨基环己基胺、亚二甲苯二胺、N- 羟乙基乙二胺、六亚甲基三胺、三氨基乙胺、或其组合。在一些实施方案中，所述固化剂为多胺与环状碳酸酯的反应产物。将理解在某些实施方案中，所述多胺的伯胺与环状碳酸酯反应。在本发明的一些实施方案中，多胺与环状碳酸酯的反应产物可以接着与环氧官能聚合物例如用于制备主要载体和 / 或研磨载体的那些反应。特别地，在一些实施方案中，该反应产物的仲胺与环氧官能聚合物的环氧官能团反应。

[0081] 可以用于形成所述氨基甲酸酯固化剂的合适的异氰酸酯的非限制性实例包括但不限于甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4′ - 二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，直链脂族二异氰酸酯例如 1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、降莰烷二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 4,4’- 亚甲基 - 双 -(环己基异氰酸酯)，芳族二异氰酸酯例如对亚苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷 -4,4′ - 二异氰酸酯和 2,4- 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯，高级多异氰酸酯例如三苯基甲烷 -4,4’,4”- 三异氰酸酯、1,2,4- 苯三异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯

以及 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯的三聚体，或它们的组合。应当注意这些异氰酸酯 的二聚体、三聚体和更高官能的物质也可以用于本发明中。可以用于形成所述氨基甲酸酯的合适的醇类的非限制性实例包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、二醇醚和其它醇。

[0082] 如上所述，用于含胺盐基团的合适的聚合物、阳离子型丙烯酸类聚合物、和 / 或含羟基的聚合物的固化剂包括异氰酸酯和封端异氰酸酯。应当注意本文使用的“异氰酸酯”还包括多异氰酸酯，反之亦然。多异氰酸酯固化剂可以是基本上不含游离异氰酸酯基团的完全封端的多异氰酸酯，或者它可以是部分封端并且与树脂主链反应的，如美国专利 3,984,299 中所述。多异氰酸酯可以是脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯或其组合。在一些实施方案中，使用二异氰酸酯，尽管在其它实施方案中可以使用高级多异氰酸酯代替二异氰酸酯或与二异氰酸酯组合。

[0083] 也可以使用异氰酸酯预聚物，例如多异氰酸酯与诸如新戊二醇和三羟甲基丙烷的多元醇的反应产物或者与诸如聚己内酯二醇和三醇的聚合物多元醇的反应产物 (NCO/OH 当量比大于 1)。可以使用二苯基甲烷 -4,4′ - 二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物。

[0084] 可以将任何合适的醇或多元醇用作本发明可电沉积涂料组合物中的多异氰酸酯的封端剂，条件是该封端剂将在固化温度下解封端和条件是不形成胶凝产物。例如，合适的醇包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、2- 乙基己醇、丁氧基乙醇、己氧基乙醇、2- 乙基己基氧基乙醇、正丁醇、环己醇、苯甲醇、甲基苯基甲醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、或其组合。

[0085] 在本发明的某些实施方案中，所述封端剂包括一种或多种 1,3- 二醇和 / 或 1,2- 二醇。在本发明的一种实施方案中，封端剂包括一种或多种 1,2- 二醇，典型地是一种或多种 C_3-C_6 1,2- 二醇。例如，封端剂可以选自 1,2- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,2- 丁二醇、1,2- 戊二醇、三甲基戊烯二醇 (timethylpentene diol) 和 / 或 1,2- 己二醇中的至少一种。

[0086] 其它合适的封端剂包括肟类例如甲乙酮肟、丙酮肟和环己酮肟以 及内酰胺例如 ε - 己内酰胺。

[0087] 如上所述，在一些实施方案中，用于本发明的固化剂为酯固化剂。应当注意本文使用的“酯”还包括多酯 (polyester)。因此，在一些实施方案中，固化剂为多酯固化剂。合适的多酯固化剂包括每分子具有大于一个酯基的物质。所述酯基以足以实现交联、例如在至多 250℃的温度和至多 90 分钟的固化时间下交联的量存在。应当理解可接受的固化温度和固化时间将取决于待涂布的基材及其最终用途。

[0088] 一般适合作为多酯固化剂的化合物为多元羧酸的多酯。非限制性实例包括二羧酸的双 (2- 羟基烷基) 酯，例如壬二酸双 (2- 羟基丁基) 酯和对苯二甲酸双 (2- 羟基乙基) 酯 ；偏苯三酸三 (2- 乙基己酰基) 酯 ；以及由二元羧酸酐与醇、包括多元醇制备的酸性半酯的多 (2- 羟基烷基) 酯。后一类型适合提供最终官能度大于 2 的多酯。一种合适的实例包括如下制备的多酯 ：首先使相等量的二元羧酸酐 (例如琥珀酸酐或邻苯二甲酸酐) 与三元醇或四元醇、例如甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇在低于 150℃的温度下反应，然后使该酸性多酯与至少相等量的环氧烷烃、例如 1,2- 环氧丁烷、环氧乙烷或环氧丙烷反应。多酯固化剂 (ii) 可以包含酸酐。另一合适的多酯包括低级 2- 羟基 - 烷基封端的聚亚烷基二醇对苯二甲酸酯。

[0089] 在一些实施方案中，所述多酯每分子包含至少一个酯基，其中与酯化羟基相邻的碳原子具有游离羟基。

[0090] 另外合适的是由半酯中间体制成的四官能多酯，所述半酯中间体通过如下方式制得：使偏苯三酸酐与丙二醇（摩尔比 2 ： 1）反应，接着使该中间体与 1,2- 环氧丁烷和支化一元羧酸的缩水甘油酯反应。

[0091] 在一些实施方案中，在含活性氢的树脂包含阳离子盐基团的情况下，所述多酯固化剂基本上不含酸。就本发明而言，“基本上不含酸”是指具有小于 0.2meq/g 的酸。对于水性体系，例如对于阴极电涂布涂料组合物而言，合适的多酯固化剂可以包括由多元羧酸酐、一种或多种二醇、醇、二醇单醚、多元醇和 / 或单环氧化物制成的非酸性多酯。

[0092] 合适的多元羧酸酐可以包括二元羧酸酐，例如琥珀酸酐、邻苯二 甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐、3,3’,4,4’- 二苯甲酮四羧酸二酐、和苯均四酸酐。可以使用酸酐的混合物。

[0093] 合适的醇可以包括线型、环状或支化的醇。该醇本质上可以是脂族、芳族或芳脂族的。本文使用的术语二醇和单环氧化物意图包括每分子含有不超过两个醇基团的化合物，其可以在低于 150℃的温度下与羧酸或酸酐官能反应。

[0094] 合适的单环氧化物可以包括支化一元羧酸的缩水甘油酯。此外，可以使用环氧烷烃，例如环氧乙烷或环氧丙烷。合适的二醇可以包括例如乙二醇和聚乙二醇、丙二醇和聚丙二醇以及 1,6- 己二醇。可以使用二醇的混合物。

[0095] 可以例如通过在一个或多个步骤中使偏苯三酸酐 (TMA) 与支化一元羧酸的缩水甘油酯以 1 ： 1.5-1 ： 3 的摩尔比、如果需要的话借助于诸如辛酸亚锡或苄基二甲基胺的酯化催化剂、在 50-150℃的温度下反应，制备非酸性多酯。另外，可以使偏苯三酸酐与 3 摩尔当量的一元醇例如 2- 乙基己醇反应。

[0096] 或者，可以使偏苯三酸酐 (1mol) 首先与二醇或二醇单烷基醚例如乙二醇单丁醚以 1 ： 0.5-1 ： 1 的摩尔比反应，此后使产物与 2 摩尔支化一元羧酸的缩水甘油酯反应。此外，可以使多元羧酸酐（即每分子含有两个或三个羧基官能的那些）或多元羧酸酐的混合物与二醇例如 1,6- 己二醇和 / 或二醇单醚和单环氧化物同时反应，此后如果需要的话可以使产物与单环氧化物反应。对于水性组合物而言，这些非酸性多酯也可以用诸如二亚乙基三胺的多胺改性以形成酰胺多酯。可以将所述“胺改性的”多酯引入到上述线型或支化的胺加合物中从而形成自固化性胺加合物酯。

[0097] 上述类型的非酸性多酯典型地可溶于有机溶剂，并且典型地可以容易地与上述主要成膜树脂混合。

[0098] 适合用于水性体系的多酯或者所述物质的混合物典型地在包含阳离子盐基团的树脂存在下分散于水中。

[0099] 在一些实施方案中，所述多异氰酸酯固化剂典型地基于电沉积浴的树脂固体的总重量以≥ 5wt％的量与所述阳离子型主要成膜聚合物联合使用。在其它实施方案中，所述多异氰酸酯固化剂典型地基于电沉积浴的树脂固体的总重量以≤ 60wt％的量与所述阳离子型主要成膜聚合物联合使用。在其它实施方案中，主要成膜聚合物的量可以在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，所述多异氰酸酯固化剂可以基于电沉积浴的树脂固体的总重量以 20-50wt％的量与所述阳离子型主要成膜聚合物联合使用。

[0100] 在一些实施方案中，可以用于所述电涂布组合物中的固化剂为美国专利5,902,473中所述的固化剂，该专利通过引用并入本文。

[0101] 理解的是本领域技术人员能够基于所述主要成膜聚合物的官能团确定对于特定的主要成膜聚合物的合适固化剂。

[0102] 在某些实施方案中，所述固化剂的至少一部分被化学键合到主要成膜聚合物上。在其它实施方案中，所述固化剂不被化学键合到主要成膜聚合物上而是作为添加剂加入到可电沉积涂料组合物中。

[0103] 电沉积浴的第二组分（研磨载体）一般包括颜料组合物（颜料糊），其可以具有一种或多种颜料，水分散性聚合物以及任选地添加剂，例如表面活性剂、润湿剂、催化剂、分散助剂、或其组合。应当注意研磨载体的水分散性聚合物可以与树脂共混物中的主要成膜聚合物相同或不同。用于研磨载体中的颜料组合物可以为常规类型，其包括例如铁氧化物、铬酸锶、炭黑、煤粉、二氧化钛、滑石、硫酸钡的颜料，以及诸如镉黄、镉红、铬黄等的彩色颜料。在一些实施方案中，所述颜料组合物可以包含效果颜料例如但不限于导电和/或光致变色颜料。所述分散体的颜料含量通常表示为颜料-树脂比率。在本发明的实践中，使用颜料时，颜料-树脂比率通常为约0.02：1-1：1。上面提及的其它添加剂通常基于树脂固体的重量以约0.01-3wt％的量处于所述分散体中。

[0104] 电沉积浴的第一和第二组分被一起分散在包含水和通常地聚结溶剂的水性介质中从而形成电沉积浴。可以用于所述电沉积浴中的有用 的聚结溶剂包括但不限于烃类、醇类、酯类、醚类和/或酮类。在一种实施方案中，所述聚结溶剂包括醇类、多元醇类和酮类。具体的聚结溶剂包括异丙醇、丁醇、2-乙基己醇、异佛尔酮、2-甲氧基戊酮、乙二醇和丙二醇以及乙二醇的单乙醚、单丁醚和单己醚。在某些实施方案中，用于所述电沉积浴中的聚结溶剂的量基于用来制备该电沉积浴的水性介质的总重量为≥0.1wt％。在其它实施方案中，用于所述电沉积浴中的聚结溶剂的量基于用来制备该电沉积浴的水性介质的总重量为≤25wt％。在其它实施方案中，用于所述电沉积浴中的聚结溶剂的量可以在前述值的任意组合之间，包括端值。例如，在一种实施方案中，用于所述电沉积浴中的聚结溶剂的量基于用来制备该电沉积浴的水性介质的总重量可以是0.05-5wt％。

[0105] 如上所述，在某些实施方案中，所述环状胍可以是被加入到可电沉积涂料组合物中的添加剂形式。在一些实施方案中，“纯净地”加入该添加剂，也就是说，直接加入到可电沉积涂料组合物中而没有在先与构成该可电沉积涂料组合物的其它组分共混或反应。例如，在一些实施方案中，该添加剂被“纯净地”加入到电沉积浴中和/或添加至用于形成电沉积浴的组分（例如树脂共混物和/或研磨载体）中。在其它实施方案中，在水性介质被加入到电沉积浴中之前，将该添加剂加入到水性介质中。例如，可以将该添加剂添加至水性介质，在已经制成电沉积浴之后，其被加入到电沉积浴中（即，后加入）。在一些实施方案中，在将树脂共混物和/或研磨载体分散于水性介质中之前，将该添加剂“纯净地”加入到树脂共混物中和/或研磨载体中。换句话说，可以在形成电沉积浴之前将该添加剂加入到树脂共混物和/或研磨载体中。上述添加剂的制备将在下文的实施例部分更详细地得到论述。

[0106] 在某些实施方案中，加入到可电沉积涂料组合物中的添加剂包括所述环状胍与单官能化合物的反应产物。合适的单官能化合物包括但不限于，单缩水甘油基化合物例如苯酚缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、癸酸缩水甘油酯、或其组合。

[0107] 此外，在一些实施方案中，本发明的环状胍作为包含该环状胍和 附加组分的混合物的一部分引入树脂共混物和 / 或研磨载体中。将理解所述环状胍以及所述附加组分均对分别在树脂共混物和 / 或研磨载体的主要成膜聚合物和 / 或水分散性聚合物上的官能团呈反应性。在一些实施方案中，所述附加组分为加入到树脂共混物和 / 或研磨载体中的“胺包 (amine package)”。本文使用的“胺包”是指胺类的混合物，所述胺类不限制地例如多胺、伯胺、仲胺、胺 - 氨基甲酸酯、叔胺、或其组合。

[0108] 在其它实施方案中，所述附加组分可以包括硫化物或者胺包与硫化物的混合物。可以用于本发明中的合适的硫化物包括但不限于羟基官能的硫化物，例如硫代双乙醇。

[0109] 在某些实施方案中，所述附加组分包含其它官能团，其不限制地例如醇、叔胺、氨基甲酸乙酯 (urethane)、脲、酮亚胺、氨基甲酸酯 (carbamate)、或其组合。

[0110] 在一些实施方案中，所述氨基甲酸酯官能团为多胺与碳酸酯、例如环状碳酸酯的反应产物。可以用于形成所述氨基甲酸酯的合适的多胺包括但不限于二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、双六亚甲基三胺、异佛尔酮二胺、4’ - 双 - 氨基环己基胺、亚二甲苯二胺、N- 羟乙基乙二胺、六亚甲基三胺、三氨基乙胺、或其组合。在某些实施方案中，所述多胺包括伯胺和 / 或仲胺。可以用于形成所述氨基甲酸酯的合适的碳酸酯包括但不限于碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、或其混合物。

[0111] 在一些实施方案中，所述附加组分包括多胺与碳酸酯的反应产物。前一段落中列出的多胺和碳酸酯适合用于形成上述反应产物。在某些实施方案中，所述多胺包括伯胺和仲胺。在一些实施方案中，所述多胺的至少一部分伯胺与环状碳酸酯反应以形成氨基甲酸酯。

[0112] 在一些实施方案中，所述环状胍是所述混合物中与树脂共混物和 / 或研磨载体的聚合物反应的唯一组分。

[0113] 如上所述，在某些实施方案中，可以将所述环状胍引入可电沉积涂料组合物的聚合物，例如主要成膜聚合物和 / 或研磨载体的水分散性聚合物。为了清楚起见，所述主要成膜聚合物和研磨载体的水分散性 聚合物将概括称为“聚合物”。例如，所述环状胍可以经由该环状胍与聚合物上的官能团之间的反应而引入聚合物中。在一些实施方案中，所述环状胍通过与聚合物上的环氧官能团反应而引入环氧官能聚合物中。引入所述环状胍的聚合物的制备将在下面的实施例部分更详细地得到论述。

[0114] 在本发明的一些实施方案中，所述环状胍与聚合物的聚合物反应产物可以通过多种方法成为阳离子型和水分散性的。例如，在一些实施方案中，聚合物与环状胍的反应产物通过用酸中和与聚合物结合的环状胍结构部分的至少一部分而成为阳离子型和水分散性的，所述酸例如乳酸、乙酸、氨基甲磺酸 (sulfamic formic acid)、磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸、二羟甲基丙酸、其它酸、或其组合。在一些实施方案中，通过用酸中和与聚合物结合的胺的至少一部分（即，环状胍未被中和）而使聚合物成为阳离子型和水分散性的。在其它实施方案中，通过用酸中和各自与聚合物结合的环状胍的至少一部分和胺的至少一部分而使聚合物成为阳离子型和水分散性的。

[0115] 如上所述，在本发明的某些实施方案中，用于所述可电沉积涂料组合物中的固化剂包括环状胍与异氰酸酯的反应产物。在一些实施方案中，异氰酸酯包括脂族异氰酸酯、芳族异氰酸酯、或其组合。这些实施方案的一个潜在优点在于将环状胍引入固化剂产生封端

的固化剂。换句话说，当向所述固化剂施加热量时，环状胍从固化剂中释放并且用于催化可电沉积涂料组合物的固化过程。

[0116] 此外，在一些实施方案中，将所述环状胍用于封端至少一部分固化剂。因此，将理解一旦固化剂被解封端（即环状胍不再封端该固化剂），固化剂能够与主要成膜聚合物上的官能团反应从而固化该主要成膜聚合物，同时环状胍催化该固化过程。

[0117] 如上所述，在某些实施方案中，可以引入所述可电沉积涂料组合物中的缩孔控制添加剂可以包含所述环状胍。合适的缩孔控制添加剂包括但不限于美国专利 4,420,574、4,423,166 和 4,423,850 中所述的那些，这些专利通过引用并入本文。例如，在一些实施方案中，可 以使用所述环状胍代替用于形成该缩孔控制添加剂的至少一部分胺。

[0118] 如上所述，在一些实施方案中，可以引入所述可电沉积涂料组合物中的微凝胶可以包含所述环状胍。可以使用的合适的微凝胶在美国专利 5,096,556 中得到描述，该专利通过引用并入本文。例如，在某些实施方案中，可以使用所述环状胍代替用于形成该微凝胶的至少一部分胺。

[0119] 本发明的可电沉积涂料组合物可以施涂至许多基材上。因此，本发明进一步涉及至少部分地涂布有本文所述的可电沉积涂料组合物的基材。将理解可以将所述电涂涂料组合物作为单涂层 (monocoat) 或者作为多层涂料复合体中的涂层施涂至基材上。合适的基材的非限制性实例可以包括金属、金属合金和 / 或已经金属化的基材例如镀镍的塑料。例如，金属或金属合金可以包括铝和 / 或钢。在一种实施方案中，所述钢可以是冷轧钢、电镀锌钢和热浸镀锌钢。在一种实施方案中，用磷酸盐、例如磷酸锌预处理其上施涂有所述涂料的金属表面的至少一部分表面。在某些实施方案中，涂覆的基材可以构成车辆的一部分，例如车身（不限制地例如车门、车身板件 (body panel)、箱舱盖件 (trunk deck lid)、车顶盖件 (roof panel)、引擎罩和 / 或车顶）和 / 或车辆框架。本文使用的术语“车辆”或其变体包括但不限于民用、商用和军用陆地车辆例如小汽车和卡车。

[0120] 此外，可以将本发明的可电沉积涂料组合物施涂至基材上从而赋予众多性能，例如但不限于耐腐蚀性、抗片落性、填充（即遮盖下方基材粗糙度的能力）、耐磨损性、抗冲击性、耐燃性和 / 或耐热性、耐化学品性、耐 UV 光性、和 / 或结构完整性。

[0121] 根据所述基材，使用可为 1 伏至数千伏的电压将可电沉积涂料组合物施涂（即电沉积）至基材上。在一种实施方案中，所用的电压为 50 伏 -500 伏。此外，在一种实施方案中，电流密度通常为 0.5-5 安培 / 平方英尺。然而，将理解电流密度在电沉积期间倾向于减小，这是形成绝缘膜的一个指示。

[0122] 在将所述涂料经由电沉积施涂至基材上之后，在一种实施方案中， 通过在 90℃ -260℃的升高的温度下烘焙基材 1 分钟 -40 分钟的时间而固化该涂料。

[0123] 如上所述，在某些实施方案中，本发明的可电沉积涂料组合物用于电涂 (eletrocoating) 层中，该涂层为包括具有多个涂层的基材的多层涂层复合体的一部分。所述涂层可以包括预处理层、例如磷酸盐层（例如磷酸锌层）、由本发明的可电沉积涂料组合物产生的电涂层、以及合适的表面涂层 (top coat layer，例如底涂层、透明涂层、着色单涂层、以及彩色加透明复合组合物）。可以理解合适的表面涂层 (topcoat layer) 包括本领域已知的那些中的任一种，其各自独立地可以是水基、溶剂基、固体颗粒形式（即粉末涂料组合物）或粉末浆料形式的。表面涂层典型地包含成膜聚合物、交联物质、和（如果是着色底

涂层或单涂层的话）一种或多种颜料。在一种实施方案中，在电涂涂层与底涂层之间设置底漆层。在某些实施方案中，将一个或多个面涂层施涂至基本上未固化的下方涂层上。例如，在一些实施方案中，将透明涂层施涂至基本上未固化的底涂层的至少一部分上（湿碰湿），并且使这两种层在下游工艺中同时固化。

[0124] 此外，在一些实施方案中，可以将表面涂层直接施涂至可电沉积涂料层上。换句话说，在一些实施方案中，基材缺少底漆层。例如，在一些实施方案中，将底涂层直接施涂至可电沉积涂料层的至少一部分上。

[0125] 另外将理解在某些实施方案中，可以将表面涂层施涂至下方涂层上，尽管下方涂层尚未被完全固化。例如，即使底涂层尚未经历固化步骤，也可以将透明涂层施涂至底涂层上。这两种层可以接着在随后的固化步骤中固化，从而消除分别固化底涂层和透明涂层的需要。

[0126] 在某些实施方案中，诸如着色剂和填料的附加成分可以存在于产生表面涂层的各种涂料组合物中。可以使用任何合适的着色剂和填料。例如，可以将着色剂以任何合适的形式加入到涂料中，例如离散颗粒、分散体、溶液和/或片状物。单一着色剂或者两种或更多种着色剂的混合物可以用于本发明的涂料中。应当注意，通常，着色剂可以以足以 赋予期望的性能、视觉和/或色彩效果的任何用量存在于多层复合体的层中。

[0127] 示例性着色剂包括颜料、染料和调色料 (tints)，例如在涂料工业中使用和/或在 Dry Color Manufacturers Association(DCMA) 中列出的那些，以及特殊效果组合物。着色剂可以包括例如在使用条件下不可溶但可润湿的细粒状固体粉末。着色剂可以是有机或无机的并且可以是聚集或非聚集的。可以通过研磨或者简单混合将着色剂引入涂料中。可以通过利用研磨载体例如丙烯酸类研磨载体将着色剂研磨至涂料中，所述研磨载体的使用是本领域技术人员熟知的。

[0128] 示例性颜料和/或颜料组合物包括但不限于咔唑二噁嗪粗颜料、偶氮、单偶氮、双偶氮、萘酚 AS、盐类（色淀）、苯并咪唑酮、缩合物、金属络合物、异二氢吲哚酮、异二氢吲哚和多环酞菁、喹吖啶酮、苝、紫环酮、二酮吡咯并吡咯、硫靛、蒽醌、靛蒽醌、蒽嘧啶、黄烷士酮、皮蒽酮、蒽嵌蒽醌、二噁嗪、三芳基碳鎓、喹酞酮颜料、二酮基吡咯并吡咯红（“DPP 红 BO”）、二氧化钛、炭黑、氧化锌、氧化锑等、以及有机或无机 UV 遮盖颜料例如氧化铁、透明氧化铁红或氧化铁黄、酞菁蓝及其混合物。术语“颜料”和“着色填料”可以互换使用。

[0129] 示例性染料包括但不限于溶剂基和/或水基的那些，例如酸性染料、偶氮染料、碱性染料、直接染料、分散染料、活性染料、溶剂染料、硫化染料、媒介染料，例如钒酸铋、蒽醌、苝、铝、喹吖啶酮、噻唑、噻嗪、偶氮、靛类、硝基、亚硝基、噁嗪、酞菁、喹啉、芘和三苯基甲烷。

[0130] 示例性调色料包括但不限于分散在水基或水可混溶的载体中的颜料，例如可购自 Degussa Inc. 的 AQUA-CHEM 896、可购自 EastmanChemical，Inc. 的 Accurate Dispersions 部门的 CHARISMA COLORANTS 和 MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS。

[0131] 如上所述，着色剂可以呈分散体形式，包括但不限于呈纳米颗粒分散体形式。纳米颗粒分散体可以包括一种或多种高度分散的纳米颗粒着色剂和/或着色剂颗粒，其产生期望的可见颜色和/或不透明性和/ 或视觉效果。纳米颗粒分散体可以包括粒径小于 150nm 例如小于 70nm 或小于 30nm 的着色剂例如颜料或染料。可以通过将原料有机或无机颜料与粒径小于 0.5mm 的研磨介质一起碾磨而产生纳米颗粒。纳米颗粒分散体实例和它们的制造

方法在美国专利号 6,875,800 B2 中进行了描述，其通过引用并入本文。纳米颗粒分散体也可以通过结晶、沉淀、气相冷凝和化学磨损（即，部分溶解）产生。为了使纳米颗粒在涂料中的再聚集最小化，可以使用树脂涂覆的纳米颗粒的分散体。本文所使用的“树脂涂覆的纳米颗粒的分散体”是指其中分散了离散“复合微粒”的连续相，该“复合微粒”包含纳米颗粒和在该纳米颗粒上的树脂涂层。示例性树脂涂布纳米颗粒的分散体及其制备方法在通过引用并入本文的 2004 年 6 月 24 日提交的美国申请 10/876,031 中以及同样通过引用并入本文的 2003 年 6 月 24 日提交的美国临时申请 60/482,167 中得到描述。

[0132] 在一些实施方案中，可以在多层涂层复合体的一个或多个层中使用的特殊效果组合物包括产生一种或多种外观效应例如反射、珠光、金属光泽、磷光、荧光、光致变色、感光性、热致变色、随角异色 (goniochromism) 和 / 或颜色变化的颜料和 / 或组合物。另外的特殊效果组合物可以提供其它的可察觉性能例如反射能力、不透明性或纹理。在某些实施方案中，特殊效果组合物可以产生色移，以致当在不同角度观察涂层时涂层的颜色改变。示例性颜色效果组合物描述于美国专利 No. 6,894,086 中，其通过引用并入本文。另外的颜色效果组合物可以包括透明涂覆的云母和 / 或合成云母、涂覆的二氧化硅、涂覆的氧化铝、透明液晶颜料、液晶涂料和 / 或其中干涉由材料内的折射指数差异引起而不归因于材料表面和空气之间的折射指数差异的任何组合物。

[0133] 在其它实施方案中，可以将当暴露于一种或多种光源时可逆地改变其颜色的光敏组合物和 / 或光致变色组合物用于多层涂层复合体的若干层中。可以通过暴露于特定波长的辐射而使光致变色和 / 或光敏组合物活化。当组合物受到激发时，分子结构被改变并且该改变的结构显示与该组合物的原始颜色不同的新颜色。当除去对辐射的暴露时，该光致变色和 / 或光敏组合物可以恢复到静态，其中组合物的原始颜色恢复。在一种非限制性的实施方案中，光致变色和 / 或光敏组合物可以在非激发态下是无色的而在激发态下显示颜色。完全的变色可以在数毫秒至若干分钟内出现，例如 20 秒至 60 秒。示例性光致变色和 / 或光敏组合物包括光致变色染料。

[0134] 在某些实施方案中，可以使光敏组合物和 / 或光致变色组合物与聚合物和 / 或可聚合组分的聚合材料关联和 / 或至少部分地结合，例如通过共价键合。与其中光敏组合物可能迁移出涂料并且结晶到基材中的一些涂料相反，根据本发明的非限制性实施方案与聚合物和 / 或可聚合组分关联和 / 或至少部分地结合的光敏组合物和 / 或光致变色组合物具有最小程度的迁移出涂料的作用。示例性光敏组合物和 / 或光致变色组合物及其制备方法描述于 2004 年 7 月 16 日提交的美国申请 No. 10/892,919 中，其通过引用并入本文。

[0135] 虽然已经详细描述了本发明的具体实施方案，但是本领域技术人员将理解按照本公开内容的整体教导可以开发出那些细节的各种变换和替代方式。因此，就本发明的范围而言，所公开的特定安排意味着只是说明性的而不是限制性的，本发明的范围由所附权利要求书的整个宽度和其任何和所有的等价方式给出。

实施例

[0136] 实施例 1

[0137] (a) 未分散的可电沉积树脂

[0138]

A	EPON 880[1]	1103.88
	双酚 A	402.83
	甲基异丁基酮	168.60
B	乙基三苯基碘化鏻	1.45
C	交联剂[2]	961.62
D	二乙醇胺	18.94
E	二酮亚胺[3]	97.64
F	二甘醇二乙醚甲醛	294.91
	甲基异丁基酮	92.34
G	环氧添加剂[4]	790.10

[0139] 1. 环氧树脂，出自 Hexion Specialty Chemicals

[0140] 2. 由六亚甲基三胺和碳酸亚丙酯的反应制备的交联剂，其以 70％固体在 MIBK 中

[0141] 3. 二亚乙基三胺的 MIBK 二酮亚胺，其以 72.7％在 MIBK 中

[0142] 4. 环氧添加剂，其通过使 EPON 880 与 BPA 反应至 EEW 为 935 并且用二乙醇胺和酮亚胺胺化而制备

[0143] 规程：所有重量按克计。将物料 A 和 B 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热。开始在 145℃保持 1 小时。峰值放热为 146℃并且使温度降至 145℃。1 小时后，将反应冷却至 110℃并且加入进料 C、D 和 E。将混合物在 115℃保持 2 小时。然后加入进料 F 并且保持混合物 30 分钟。接着加入进料 G 并将混合物再保持 30 分钟。

[0144] 实施例 2：

[0145] (a) 交联剂

[0146]

#	材料	gm
1	异氰酸酯[1]	1876.00
2	二月桂酸二丁基锡	0.35
3	甲基异丁基酮 (mibk)	21.73
4	二甘醇单丁醚	454.24
5	乙二醇单丁醚	1323.62
6	甲基异丁基酮 (mibk)	296.01

[0147] 1. Rubinate M，出自 Huntsman Corporation

[0148] 规程：所有重量按克计。将物料 1、2 和 3 供入配备搅拌器、温度测量探测器和 N_2 保护的四颈圆底烧瓶中。缓慢加入进料 4，使温度升至 60℃。然后将混合物在 60℃保持 30 分钟。接着用大约 2 小时加入进料 5，使温度升至最大值 110℃。接着加入进料 6 并且将混合物保持在 110℃直至 i.r. 谱显示没有残余异氰酸酯。

[0149] 实施例 3

[0150] (a) 阳离子型树脂

[0151]

#	材料	Gm
1	EPON 828[1]	614.68
2	双酚 A	265.42
3	MACOL 98 A MOD 1[2]	125.0
4	甲基异丁基酮 (mibk)	31.09
5	乙基三苯基碘化鏻	0.60
6	MACOL 98 A MOD 1[2]	125.00

7	甲基异丁基酮 (mibk)	52.05
8	实施例 2,交联剂	719.67
9	酮亚胺[3]	57.01
10	N- 甲基乙醇胺	48.68
11	氨基磺酸	19.36
12	H2O	573.84
13	H2O	657.65
14	H2O	550.0

[0152] 1. 环氧树脂,出自 Hexion Specialty Chemicals

[0153] 2. 双酚环氧乙烷加合物,出自 BASF Corporation

[0154] 3. 二亚乙基三胺的 MIBK 二酮亚胺,其以 72.7％在 MIBK 中

[0155] 规程 :所有重量按克计。将物料 1、2、3、4 和 5 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热至约 150℃。使温度降至 145℃并且在该温度保持 2 小时。然后加入进料 6 和 7。加入进料 8、9 和 10 并且将混合物在 122℃保持 2 小时。将 877g 反应混合物在良好搅拌下倒入物料 11 和 12 的溶液中。将所得的分散体混合 30 分钟,然后在搅拌下用大约 30 分钟加入进料 13 并且充分混合。加入进料 14 并且充分混合。真空下在 60-65℃蒸馏出大约 600g 的水和溶剂。所得水分散体的固含量为 38.80％。

[0156] 实施例 4

[0157] (a) 添加剂

[0158]

#	说明	重量 (gm)
1	1,5,7- 三氮杂双环 (4.4.0) 癸 -5- 烯	50.00
2	甲苯	150.00
3	2- 乙基己基缩水甘油醚	79.2

[0159] 规程 :所有重量按克计。将物料 1 和 2 在 N_2 下供入配备机械搅拌器、冷凝器和温度控制探测器的圆底烧瓶中。将混合物加热至 60℃。用 30 分钟滴加物料 3。然后使混合物回流并且保持回流 1 小时。然后通过首先使用常规蒸馏、接着在 60℃真空蒸馏而除去甲苯。最终产物理论上是 100％非挥发性的。

[0160] 实施例 5

[0161] (a) 封端异氰酸酯

[0162]

#	材料		重量
1	Rubinate M[1]		402.00
2	二月桂酸二丁基锡		0.08
3	Mibk		45.00
4	二甘醇单丁醚		97.34
5	乙二醇单丁醚		207.41
6	1,5,7- 三氮杂双环 (4.4.0) 癸 -5- 烯		81.01
7	Mibk		23.42
	总计		856.26

[0163] 1. 聚合物异氰酸酯,出自 Huntsman Corp.

[0164] 规程 :所有重量按克计。将物料 1、2 和 3 供入配备搅拌器、温度测量探测器和 N_2

保护的四颈圆底烧瓶中。缓慢加入进料 4，使温度升至 60℃。然后将混合物在 60℃保持 30 分钟。接着用大约 1 小时加入进料 5，使温度升至最大值 110℃。将混合物在 110℃保持 30 分钟。接着加入进料 6 并且将混合物保持在 110℃直至 i.r. 谱显示没有残余异氰酸酯。停止加热；加入进料 7 并且充分混合。最终产物用 0.2N HCl 滴定并且发现每克树脂含有 0.736meq 碱。

[0165] 实施例 6

[0166] (a) 固化结果第 1 组

[0167] 下列固化实施例中，使树脂不分散在溶剂中，与交联剂（固化实施例 A 和 B）和催化剂共混，搅拌直至均匀，并且使其放置过夜。然后使用 Bird 棒式涂布器将涂料施涂至大约 25 微米的膜厚。然后使试验板在室温下闪蒸至少 1 小时，接着在电烘箱中在指定温度和时间下固化。除了下列内容以外使用 ASTM D5402-6 方法 A，通过丙酮往返擦洗 (double rub) 测试该板的固化：使用丙酮而不是 MIBK，不用水清洗试验板，使用稀纱布进行 100 次往返擦洗，在下面列出评定量表。

[0168]

1- ＜ 50 次时穿透到基材
2-50-100 次擦洗时穿透
3- 非常严重地损伤。容易刮擦到金属
4- 仅在擦洗区域上严重损伤。会刮擦到金属
5- 在擦洗区域上损伤，会刮擦直到金属
6- 在擦洗区域的中央均匀地损伤，难以但是可能刮擦到金属
7- 在擦洗区域上非均匀的损伤，不会刮擦到金属
8- 划痕，擦洗区域很小损伤，不会刮擦到金属
9- 擦洗区域的轻微划痕，不会刮擦到金属
10- 没有可见的损坏

[0169]

	主要载体	交联剂	催化剂	耐溶剂性	
固化实施例			% R.S.	丙酮往返擦洗	丙酮往返擦洗
				160C/30′	177CF/30′
A	如同实施例3中的树脂，但是未分散，没有交联剂(合成中的物料8)，没有任何酸或水(物料11-14)。该树脂用丙二醇甲醚稀释至65%固体，然后加入1.6%水。	聚合型MDI，与2当量乙二醇丁醚和8当量二甘醇丁醚反应的10当量(官能度2.7)。与MV共混以形成基于树脂固体的35%交联剂。该封端的氨基甲酸酯交联剂以MIBK中65%固体使用。	二月桂酸二丁基锡，基于树脂固体0.76% Sn	100-无效果 等级=10	-
B	如同实施例3中的树脂，但是未分散，没有交联剂(合成中的物料8)，没有任何酸或水(物料11-14)。该树脂用丙二醇甲醚稀释至65%固体，然后加入1.6%水。	聚合型MDI，与2当量乙二醇丁醚和8当量二甘醇丁醚反应的10当量(官能度2.7)。与MV共混以形成基于树脂固体的35%交联剂。该封端的氨基甲酸酯交联剂以MIBK中65%固体使用。	BCG-2EH GE(来自实施例2的添加剂)，基于全部树脂固体的0.75% BCG	100-无效果 等级=10	-
C	如同实施例3中的树脂，但是未分散，没有交联剂(合成中的物料8)，没有任何酸或水(物料11-14)。该树脂用丙二醇甲醚稀释至65%固体，然后加入1.6%水。	与二甘醇单丁醚 乙二醇单丁醚 1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯(BCG)反应的聚合MDI。与MV共混以形成基于树脂固体的35%交联剂。该封端的氨基甲酸酯交联剂以MIBK中65%固体使用。	来自交联剂的基于树脂固体的0.75% BCG	100-划痕 等级=8	100-无效果 等级=10
D	如同实施例3中的树脂，但是未分散，没有交联剂(合成中的物料8)，没有任何酸或水(物料11-14)。该树脂用丙二醇甲醚稀释至65%固体，然后加入1.6%水。	聚合型MDI，与10当量己内酰胺反应的10当量(官能度2.7)。与MV共混以形成基于树脂固体的35%交联剂。	BCG-2EH GE(来自实施例2的添加剂)，基于全部树脂固体的0.75% BCG	100-无效果 等级=10	100-无效果 等级=10
E**	如同实施例3中的树脂，但是未分散，没有交联剂(合成中的物料8)，没有任何酸或水(物料11-14)。另外，足够的N-甲基乙醇胺替换为BCG以提供基于全部树脂固体的0.75% BCG。该树脂用丙二醇甲醚稀释至65%固体，然后加入1.6%水。	由24.6份酮肟、12.6份TMP、62.7份IPDI制成的多官能封端的氨基甲酸酯。与MV共混以形成基于树脂固体的35%交联剂。	反应入树脂中的BCG；基于全部树脂固体的0.75%	100-无效果 等级=10	100-无效果 等级=10
F	具有应有的氨基甲酸酯交联剂的如实施例1中合成的未分散的树脂，在MIBK溶剂中71%固体，连同加入到树脂溶液中的1.2%水	并入树脂中的脂族氨基甲酸酯	二月桂酸二丁基锡，基于树脂固体的0.76% Sn		100-无效果 等级=10
G	具有应有的氨基甲酸酯交联剂的如实施例1中合成的未分散的树脂，在MIBK溶剂中71%固体，连同加入到树脂溶液中的1.2%水	并入树脂中的脂族氨基甲酸酯	BCG-2EH GE(来自实施例4的添加剂)，基于全部树脂固体的0.75% BCG		100-无效果 等级=10
H	具有应有的氨基甲酸酯交联剂的如实施例1中合成的未分散的树脂，在MIBK溶剂中71%固体，连同加入到树脂溶液中的1.2%水	并入树脂中的脂族氨基甲酸酯	BCG-2EH GE(来自实施例4的添加剂)，基于全部树脂固体的1.5% BCG		100-无效果 等级=10

[0170] BCG = 1,5,7-三氮杂双环(4.4.0)癸-5-烯

[0171] ** 另外在135C 30’固化的，100ADR无效果

[0172] 实施例7

[0173] (a)阳离子型树脂

[0174]

#	物料	份
1	EPON 828[1]	1023
2	双酚A-环氧乙烷加合物	365
3	双酚A	297
4	2-丁氧基乙醇	187.2
5	苄基二甲胺	1.4

6	苄基二甲胺	3.0
7	二酮亚胺[1]	182.3
8	N-甲基乙醇胺	85.2
9	氨基磺酸	171.1
10	去离子水	1065.9
11	去离子水	735.9
12	去离子水	1156.4
13	去离子水	867.3

[0175] 1. 参见实施例 1

[0176] 将物料 #1-4(EPON 828、双酚 A-环氧乙烷加合物、双酚 A 和 2-丁氧基乙醇）供入反应容器中并且在氮气氛围下加热至 125℃。加入第一部分的苄基二甲胺物料 #5，使反应放热至 180℃左右。当反应达到 160℃时，开始保持 1 小时。峰值放热之后，使树脂冷却回到 160℃，继续保持。该保持之后，将反应冷却至 130℃并且加入第二部分的苄基二甲胺物料 #6。将反应保持在 130℃直至外推的环氧当量为 1070。在该外推环氧当量下，接连加入物料 7 和 8（二酮亚胺和 N-甲基乙醇胺）并且使混合物放热至 150℃左右。在峰值放热处，开始保持 1 小时，同时使反应冷却至 125℃。在该 1 小时保持之后，将树脂分散在由氨基磺酸和第一部分去离子水组成的水性介质中。该分散体随后用第二、第三和第四部分的去离子水稀释。将所得的阳离子皂真空气提直至二酮亚胺的水解所释放的甲基异丁基酮少于 0.05％。

[0177] 向 2517g 的上述水性聚合物溶液中加入 443g 去离子水。将混合物 在氮气保护下加热至 70℃。然后在良好搅拌下用 15 分钟加入 66.4g 的 EPON 828 在 mibk 中的 85％溶液。将 5.81g mibk 作为 EPON 828 溶液的漂洗剂加入并且将混合物在 70℃保持 45 分钟。用 70 分钟将混合物加热至 90℃并且在良好混合下保持在该温度达 3 小时。然后加入 337g 去离子水以及将分散体冷却至低于 35℃并倒出。

[0178] 实施例 8

[0179] (a) 阳离子型树脂

[0180]

#	物料	份
1	EPON 828	752
2	双酚 A	228
3	二甘醇二乙醚甲醛	108.89
4	etppi	0.752
5	二甘醇二乙醚甲醛	298.63
6	JEFFAMINE d2000	2687.74
7	氨基磺酸	131.93
8	H2O	7812.62

[0181] 将物料 1、2、3 加入到合适装配的圆底烧瓶中。然后将混合物加热至 125℃。接着加入物料 4。使反应混合物放热至 160℃，根据需要加热以达到 160℃。接着将反应混合物在 160-170℃保持 1 小时。加入物料 5 并且充分混合。然后尽可能迅速地加入物料 6。将所得的反应混合物加热至 130℃，并保持 3 小时。预先混合物料 7 和 8 并且将反应混合物在搅拌下加入到该酸性水溶液中从而形成阳离子分散体。

[0182] 实施例 9

[0183] (a) 阳离子型树脂

[0184]

#	物料	gm
1	EPON 828[1]	307.34
2	双酚 A	132.71
3	MACOL 98 A MOD 1[2]	62.50
4	甲基异丁基酮 (mibk)	15.54
5	乙基三苯基碘化鏻	0.30
6	MACOL 98 A MOD 1[2]	62.50
7	甲基异丁基酮 (mibk)	34.30
8	酮亚胺[3]	28.50
9	N- 甲基乙醇胺	7.80
10	1,5,7- 三氮杂双环 (4.4.0) 癸 -5- 烯	30.66
11	实施例 2,交联剂	458.05
12	氨基磺酸	23.17
13	H2O	568.1
14	H2O	780.2
15	H2O	550.0

[0185] 1. 环氧树脂,出自 Hexion Specialty Chemicals

[0186] 2. 双酚环氧乙烷加合物,出自 BASF Corporation

[0187] 3. 二亚乙基三胺的 MIBK 二酮亚胺,其以 72.7％在 MIBK 中

[0188] 规程 :所有重量按克计。将物料 1、2、3、4 和 5 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热至约 150℃。使温度降至 145℃并且在该温度保持 2 小时。然后加入进料 6 和 7。加入进料 8、9 和 10 并且将混合物在 122℃保持 2 小时。加入进料 11(预先加热至～ 60℃) 并且在不加热的情况下混合 10 分钟。将 969g 反应混合物在良好搅拌下倒入物料 12 和 13 的溶液中。将所得的分散体混合 30 分钟,然后在搅拌下用大约 30 分钟加入进料 14 并且充分混合。加入进料 15 并且充分混合。真空下在 60-65℃蒸馏出大约 600g 的水和溶剂。所得水分散体的固含量为 34.16％。

[0189] 实施例 10

[0190] (a) 阳离子型树脂

[0191]

#	物料	gm
1	EPON 828[1]	614.68
2	双酚 A	265.42
3	MACOL 98 A MOD 1[2]	125.0
4	甲基异丁基酮 (mibk)	31.09
5	乙基三苯基碘化鏻	0.60
6	MACOL 98 A MOD 1[2]	125.00
7	甲基异丁基酮 (mibk)	50.10
8	实施例 2,交联剂	894.95
9	酮亚胺[3]	57.01
10	N- 甲基乙醇胺	48.68
11	氨基磺酸	40.52
12	H2O	1196.9
13	脂松香溶液[4]	17.92
14	H2O	1623.3
15	H2O	1100.0

[0192] 1. 环氧树脂,出自 Hexion Specialty Chemicals

[0193] 2. 双酚环氧乙烷加合物，出自 BASF Corporation

[0194] 3. 二亚乙基三胺的 MIBK 二酮亚胺，其以 72.7％在 MIBK 中

[0195] 4. 脂松香在二甘醇单丁醚甲醛中的 30wt％溶液

[0196] 规程：所有重量按克计。将物料 1、2、3、4 和 5 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热至约 150℃。使温度降至 145℃并且在该温度保持 2 小时。然后加入进料 6 和 7。加入进料 8、9 和 10 并且将混合物在 122℃保持 2 小时。将 1991g 反应混合物在良好搅拌下倒入物料 11 和 12 的溶液中。 然后加入进料 13，将所得的分散体混合 30 分钟，然后在搅拌下用大约 30 分钟加入进料 14 并且充分混合。加入进料 15 并且充分混合。真空下在 60-65℃蒸馏出大约 1100g 的水和溶剂。所得水分散体的固含量为 39.37％。

[0197] 实施例 11

[0198] (a) 阳离子型树脂

[0199]

#	物料	gm
1	DER 732[1]	711
2	双酚 A	164.5
3	苄基二甲胺	1.65
4	二甘醇二乙醚甲醛[2]	78.8
5	JEFFAMINE D400[3]	184.7
6	双酚 A 二缩水甘油醚[4]	19.1
7	二甘醇二乙醚甲醛	3.4
	来自物料 1-7 的反应产物的树脂	988.6
8	去离子水	1242.13
9	氨基磺酸	30.2
10	去离子水	614.8

[0200] 1. 脂族环氧树脂，出自 Dow Chemical Co.

[0201] 2. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0202] 3. 聚氧丙烯二胺，出自 Huntsman Corp.

[0203] 4. 作为 EPON 828 出自 Hexion Corporation

[0204] 将物料 1 和 2 供入合适装配的 3 升圆底烧瓶中。将混合物加热至 130℃并加入物料 3。将反应混合物保持在 135℃直至混合物的环氧化物当量为 1232。然后加入物料 4，接着将混合物冷却至 95℃。加入物料 5 并且将反应保持在 95℃直至在甲氧基丙醇中 50/50 稀释的树脂试 样的 Gardner-Holdt 粘度为“H-J”。加入物料 6 和 7 的混合物并且保持混合物直至在甲氧基丙醇中 50/50 稀释的树脂试样的 Gardner-Holdt 粘度为“Q-”。将 988.6g 的该树脂倒入 1242.13g 去离子水和 30.2g 氨基磺酸的混合物中并且混合 30 分钟。然后加入 614.8g 去离子水并且充分混合。最终的水分散体具有 35.8％的测量固含量。

[0205] 实施例 12

[0206] (a) 颜料糊

[0207]

#	物料	份
1	阳离子型树脂实施例 11	1793
2	SURFYNOL GA[1]	5.28
3	TiO_2[2]	157.54

4	高岭粘土[3]	1235.82
5	炭黑[4]	16.94
6	去离子水	41.36

[0208] 1. 表面活性剂,出自 Air Products Inc.

[0209] 2.CR800E,出自 Kerr McGee

[0210] 3.ASP-200,出自 BASF Corporation

[0211] 4.CSX-333 炭黑,出自 Cabots Inc.

[0212] 在平底金属容器中预混物料 1 和 2。在高剪切 cowles 叶片 (highshear cowles) 下将物料 3-5 顺序加入到混合物中。该糊料在 cowles 叶片下达 30 分钟。在低剪切混合下加入物料 6 并且搅拌该糊料直至均匀。然后将该糊料转移到配备水冷却套并且使用 2mm 氧化锆 (zircoa) 介质的 RED HEAD 介质研磨机中。接着研磨该糊料直至观察到 Hegman ＞ 7。

[0213] 实施例 13

[0214] (a) 漆料

[0215]

#	物料	份
1	实施例 8,阳离子型树脂	113.73
2	二甘醇二乙醚甲醛[1]	4.61
3	实施例 7,阳离子型树脂	40.98
4	实施例 9 阳离子型树脂	504.52
5	实施例 10 阳离子型树脂	369.37
6	乙二醇己醚	10.36
7	去离子水	24
8	实施例 12,颜料糊	129.26
9	去离子水	1789.32

[0216] 1. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0217] 在搅拌下顺序添加物料 1-9 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。这产生基于树脂固体具有 1.28％来自树脂的 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯的漆料。通过超滤除去该漆料的 20wt％并且由去离子水代替。

[0218] 实施例 14

[0219] (a) 漆料

[0220]

#	物料	份
1	阳离子型树脂实施例 8	754.12
2	二甘醇二乙醚甲醛[1]	40.39
3	阳离子型树脂实施例 7	359.10
4	阳离子型树脂[2]	6556.21
5	乙二醇己醚	90.86
6	去离子水	214
7	实施例 12,颜料糊	1357.80
8	二丁基氧化锡糊[3]	147.63
9	去离子水	9472.05

[0221] 1. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0222] 2. 类似于实施例 3,但是基于树脂固体加入 0.5％脂松香,全部固体为 42.8％

[0223] 3. 由锍环氧研磨载体和二丁基氧化锡组成的阳离子二丁基氧化锡糊,在水中全部固体 55.7,二丁基氧化锡重量百分比为 36.63

[0224] 在搅拌下顺序添加物料 1-9 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。这产生基于树脂固体具有 1.3％二丁基氧化锡催化剂的漆料并且用作对照参考物。通过超滤除去该漆料的 20wt％并且由去离子水代替。

[0225] 实施例 15

[0226] (a) 研磨载体

[0227]

#	物料	gm
1	EPON 828[1]	533.2
2	壬基酚	19.1
3	双酚 A	198.3
4	乙基三苯基碘化鏻	0.7
5	丁氧基丙醇	201.6
6	甲氧基丙醇	50.4
7	1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯	

[0228] 1. 环氧树脂，出自 Hexion Specialty Chemicals

[0229] 规程 :所有重量按克计。将物料 1、2、3、4 和 5 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热至 160-180℃。在 160-170℃保持 1 小时。关掉加热并缓慢加入 6。在 60℃加入 7。使混合物放热至 110℃然后在 110-120℃保持 1 小时。向 920g 反应混合物中，加入 39g 氨基磺酸和 1153g 去离子水并且充分混合。加入另外 15.6g 氨基磺酸并充分混合。该混合物为粘性的略微混浊的溶液，其固含量为 38.2％。

[0230] 实施例 16

[0231] (a) 研磨载体 pH 调节

[0232]

1	实施例 15，研磨载体	809.9
2	10％氨基磺酸溶液	49.26

[0233] 顺序添加各物料产生 pH 为 7.05 的树脂分散体。

[0234] (b) 颜料糊

[0235]

#	物料	份
1	来自上面的 pH 调节的 GV	595.44
2	SURFYNOL GA[1]	1.45
3	TiO_2[2]	43.14
4	高岭粘土 [3]	338.63
5	炭黑 [4]	4.64
6	去离子水	46.7

[0236] 1. 表面活性剂，出自 Air Products Inc.

[0237] 2.CR800E，出自 Kerr McGee

[0238] 3.ASP-200，出自 BASF Corporation

[0239] 4.CSX-333 炭黑，出自 Cabots Inc.

[0240] 在平底金属容器中预混物料 1 和 2。在高剪切 cowles 叶片下将物料 3-5 顺序加入到混合物中。该糊料在 cowles 叶片下达 30 分钟。在低剪切混合下加入物料 6 并且搅拌该糊料直至均匀。然后将该糊料转 移到配备水冷却套并且使用 2mm 氧化锆 (zircoa) 介质的

RED HEAD 介质研磨机中。接着研磨该糊料直至观察到 Hegman ＞ 7。

[0241] 实施例 17

[0242] (a) 漆料

[0243]

#	物料	份
1	阳离子型树脂,实施例 8	191.1
2	二甘醇二乙醚甲醛 [1]	7.73
3	阳离子型树脂,实施例 7	68.76
4	实施例 3 阳离子型树脂 (38.1% NV)	1400.34
5	乙二醇己醚	17.4
6	颜料糊,实施例 16	256.43
7	去离子水	1871.7

[0244] 1. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0245] 在搅拌下顺序添加物料 1-7 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。这产生基于树脂固体具有 1.25％来自研磨载体的 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯的漆料。通过超滤除去该漆料的 15wt％并且由去离子水代替。

[0246] 实施例 18

[0247] (a) 漆料

[0248]

#	物料	份
1	阳离子型树脂,实施例 8	148.28
2	二甘醇二乙醚甲醛 [1]	6
3	阳离子型树脂,实施例 7	53.35
4	实施例 3 阳离子型树脂 (38.1% NV)	1086.56
5	乙二醇己醚	13.5
6	实施例 12,颜料糊	168.03
7	去离子水	1092.31

[0249] 1. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0250] 在搅拌下顺序添加物料 1-5 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。加入物料 6 并且搅拌漆料直至均匀。加入物料 7,使漆料搅拌过夜。这产生没有催化剂的漆料。

[0251] 实施例 19

[0252] (a) 阳离子型树脂

[0253]

A	EPON 880[1]	464.01
	双酚 A	153.61
	乙二醇单 -2- 乙基己基醚	12.00
B	乙基三苯基碘化鏻	0.72
C	乙二醇单 -2- 乙基己基醚	56.76
D	交联剂 [2]	495.07
E	1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯	21.21
F	氨基磺酸	27.55
	H2O	438
G	H2O	891.97
H	H2O	131

[0254] 1. 环氧树脂,出自 Hexion Specialty Chemicals

[0255] 2. 由六亚甲基三胺和碳酸亚丙酯的反应制备的交联剂（下文详述）

[0256] 规程：所有重量按克计。将物料 A 和 B 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 125℃。混合物放热。开始在 160℃保持 1 小时。峰值放热为 171℃并且使温度降至 160℃。 1 小时后，加入进料 C。然后加入进料 D 并且将混合物在 115℃保持 30 分钟。然后加入进料 E 并且再保持该混合物 30 分钟。将 1260g 反应混合物在良好搅拌下倒入物料 F 的溶液中。将所得的分散体混合 30 分钟，然后在搅拌下用大约 30 分钟加入进料 G 并且充分混合。加入进料 H 并且充分混合。接着于真空在 60-65℃蒸馏出水和溶剂。所得水分散体的固含量为 39.19％。

[0257] (b) 交联剂的制备

[0258]

1	双六亚甲基三胺		135.4
2	碳酸亚丙酯		112.3
3	乙二醇单 -2- 乙基己基醚		61.93

[0259] 将进料 1 加入到反应器中。用 2 小时滴加 2。反应放热。调节添加速率以使得温度不超过 70℃。然后用乙二醇单 -2- 乙基己基醚稀释该反应。

[0260] 实施例 20

[0261] (a) 漆料

[0262]

#	物料	份
1	实施例 19 的阳离子型树脂	1454
2	去离子水	2346

[0263] 在搅拌下顺序添加物料 1 和 2 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。这产生基于树脂固体具有 1.99％的 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯的漆料。

[0264] 实施例 21

[0265] (a) 固化结果第 2 组

[0266] 使用本领域技术人员已知的工艺在足以提供约 24 微米的电沉积 膜厚度的条件下，将实施例 13、14、17、18、20 的可电沉积涂料组合物电沉积至磷酸盐处理的钢上。然后使试验板在电烘箱中在指定温度和时间下固化。除了下列内容以外使用 ASTM D5402-6 方法 A，通过丙酮往返擦洗测试该板的固化：使用丙酮而不是 MIBK，未用水清洗试验板，使用稀纱布进行 100 次往返擦洗，在下面列出评定量表。

[0267]

1- ＜ 50 次时穿透到基材
2-50-100 次擦洗时穿透
3- 非常严重地损伤。容易刮擦到金属
4- 仅在擦洗区域上严重损伤。会刮擦到金属
5- 在擦洗区域上损伤，会刮擦直到金属
6- 在擦洗区域的中央均匀地损伤，难以但是可能刮擦到金属
7- 在擦洗区域上非均匀的损伤，不会刮擦到金属
8- 划痕，擦洗区域很小损伤，不会刮擦到金属
9- 擦洗区域的轻微划痕，不会刮擦到金属
10- 没有可见的损坏

[0268]

漆料实施例	基于树脂固体的% DBTO	基于树脂固体的% BCG* 添加剂	温度	时间	丙酮往返 擦洗等级	丙酮往返 擦洗数
实施例 13	0	1.28	138C	30'	1	5
			149C	30'	8	100
			160C	30'	8	100
			171C	30'	8	100
实施例 17	0	1.25	138C	30'	未进行	未进行
			149C	30'	未进行	未进行
			160C	30'	2	81
			171C	30'	6	100
实施例 20	0	1.99	138C	25'	未进行	未进行
			149C	25'	7/8	100
			160C	25'	8	100
			171C	25'	8/9	100
实施例 18	0	0	138C	30'	未进行	未进行
			149C	30'	1	2
			160C	30'	1	3
			171C	30'	1	5
实施例 14	1.3	0	138C	30'	未进行	未进行
			149C	30'	1	12
			160C	30'	7	100
			171C	30'	8	100

[0269] *1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯

[0270] 实施例 22

[0271] (a) 催化剂糊

[0272]

#	物料	gms
1	实施例 11,阳离子型树脂	515.70
2	氧化铋 III	241
3	氨基磺酸	100

4	去离子水	315
5	去离子水	50

[0273] 将物料 1 和 2 加入到 2 升钢制烧杯中并且在高剪切 cowles 叶片搅拌下混合。预先混合物料 3 和 4 并且缓慢加入到铋树脂糊中，在高剪切 cowles 叶片搅拌下将所得的混合物再搅拌 30 分钟。加入物料 5，将糊料在使用 2mm 圆形氧化锆介质的配备水冷却套的 Chicago BoilerRed Head 研磨机中介质研磨 3 小时。

[0274] 实施例 23

[0275] (a) 研磨载体

[0276] 本实施例描述了含季铵盐的颜料 - 研磨树脂的制备。实施例 23-1 描述胺 - 酸盐季铵化试剂的制备，实施例 23-2 描述随后用实施例 23-1 的胺 - 酸盐季铵化的含环氧基团的聚合物的制备。

[0277] 23-1

[0278] 使用以下过程制备胺 - 酸盐季铵化试剂：

[0279]

#	物料	份
1	二甲基乙醇胺	445
2	PAPI 290[1]	660
4	88％乳酸水溶液	512
5	去离子水	2136.11

[0280] 1. 聚合型二异氰酸酯，出自 Dow Chemical Co.

[0281] 2. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0282] 向合适装配的 5 升烧瓶中供入物料 1。然后在温和搅拌下用 1.5 小时供入物料 2，接着加入漂洗物料 3。该添加过程中，使反应混合物放热至约 89℃的温度，并且在该温度保持约 1 小时直至通过红外光谱确定异氰酸酯完全反应。此时，用 25 分钟加入物料 4，接着加入物料 5。将反应温度在约 80℃保持大约 6 小时直至达到 70.6 的陈化 (stalled) 酸值。

[0283] 23-2

[0284] 使用以下工艺制备含季铵盐基团的聚合物。

[0285]

#	物料	份
1	双酚 A 二缩水甘油醚[1]	528.8
2	双酚 A	224.9
3	二甘醇二乙醚甲醛[2]	83.7
4	乙基三苯基碘化鏻	0.5
5	二甘醇二乙醚甲醛[2]	164.9
6	胺 - 酸季铵化试剂 23-1	418.4
7	去离子水	1428.1
8	二甘醇二乙醚甲醛[2]	334.7

[0286] 1. 双酚 A 的二缩水甘油醚，可作为 EPON 828 购自 ResolutionChemical Co

[0287] 2. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0288] 将物料 1 供入合适装配的 5 升烧瓶中，在温和搅拌下添加。然后加入物料 2，接着是物料 3 和物料 4。将反应混合物加热至约 140℃，使其放热至约 180℃，然后冷却至约 160℃，并且在该温度保持约 1 小时。此时该聚合物产物的环氧当量为 982.9。接着将反应混合物冷却至约 130℃的温度，此时加入物料 5 并且使温度降至约 95-100℃，接着用 15 分钟加入

物料 6,23-1 的胺 - 酸季铵化试剂,随后加入约 1428.1 重量份去离子水。将反应温度在约 80℃保持大约 6 小时直至反应产物的酸值下降低于 1.0。用约 334.7 重量份的溶剂二甘醇二乙醚 甲醛进一步稀释所得的含季铵盐基团的颜料研磨树脂。

[0289] 实施例 24

[0290] (a) 研磨载体

[0291]

#	物料	gm
1	EPON 828[1]	533.2
2	壬基酚	19.1
3	双酚 A	198.3
4	乙基三苯基碘化鏻	0.7
5	丁氧基丙醇	99.3
6	丁氧基丙醇	93.9
7	甲氧基丙醇	50.3
8	硫代二乙醇	121.3
9	丁氧基丙醇	6.9
10	去离子水	32.1
11	二羟甲基丙酸	133.1
12	去离子水	1100
13	去离子水	790

[0292] 1) 双酚 A 的二缩水甘油醚,可作为 EPON 828 购自 ResolutionChemical Co

[0293] 将物料 1-5 供入合适装配的烧瓶中并且加热至 125℃。使混合物放热至 175℃然后在 160-165℃保持 1 小时。在保持 1 小时后,加入物料 6-7。冷却至 80℃并且加入物料 8-11。保持在 78℃直至测定的酸值小于 2。当酸值 OK 时,将 1288.2g 树脂在搅拌下倒入 1100g 去离子水 (物料 12) 中。混合 30 分钟然后加入物料 13 并且充分混合。通过超滤除去该涂料组合物的 30wt%并且由去离子水代替。

[0294] 实施例 25

[0295] (a) 颜料糊

[0296]

#	物料	gm
1	阳离子型树脂实施例 23	418.6
2	阳离子型树脂实施例 24	2267.2
3	SURFYNOL GA[1]	84.5
4	乙二醇己醚	39
5	TiO_2[2]	2780
6	POLSPERSE 10[3]	208
7	PRINTEX 200[4]	52
8	氧化钇	84.5
9	去离子水	300
10	FA810[5]	4698.9

[0297] 1) 表面活性剂,出自 Air Products Inc.

[0298] 2)CR800E,出自 Kerr McGee

[0299] 3) 高岭粘土,出自 IMERYS Inc.

[0300] 4) 炭黑,出自 Degussa Inc.

[0301] 5) 阳离子二氧化硅糊,10.52%份的二氧化硅,PPG Industries 制造

[0302] 在平底塑料容器中预混物料 1-8。将物料 9 加入到混合物中从而降低粘度。然后在 PREMIER 研磨机中研磨该糊料直至观察到 Hegman 读数＞ 7。接着向糊料中加入物料 10 并且再研磨该糊料 1 小时。

[0303] 实施例 26

[0304] (a) 漆料

[0305]

#	物料	份
1	W7718. 阳离子型树脂共混物 [1]	100
2	颜料糊实施例 25	14.89
3	催化剂糊实施例 22	2.45
4	去离子水	84.24

[0306] 1) 阳离子型的汽车可电沉积树脂共混物，可购自 PPG Industries

[0307] 在搅拌下顺序添加物料 1-4 并且将其搅拌 24 小时。该漆料具有 21.5％固体，1.2％铋，基于来自所有漆料组分的全部树脂固体。将该漆料制成 12000g 的规模。通过超滤除去该漆料组合物的 30wt％并且由去离子水代替。

[0308] 实施例 27

[0309] (a) 添加剂分散体

[0310]

#	物料	gm
1	氨基磺酸	8.05
2	去离子水	60
3	实施例 4	31.95

[0311] 将物料 1 和 2 共混直至均匀。然后在搅拌下加入物料 3 形成分散体。

[0312] 实施例 28

[0313] (a) 漆料

[0314]

#	物料	gm
1	可电沉积涂料实施例 26	2865.67
2	添加剂分散体实施例 27	34.7
3	去离子水	99.63

[0315] 将物料 2 和 3 预混并且在搅拌下加入到一部分的漆料 1(物料 1) 中。该漆料具有 21.0％固体，1.17％铋和 2％实施例 4 的添加剂，基于来自所有漆料组分的全部树脂固体。通过超滤除去该漆料组合物的 30wt％并且由去离子水代替。

[0316] 实施例 29

[0317] (a) 阳离子型树脂

[0318]

#	物料	gm
1	EPON 828[1]	430.27
2	双酚 A	185.8
3	MACOL 98 A MOD 1[2]	87.5
4	甲基异丁基酮 (mibk)	21.76
5	乙基三苯基碘化鏻	0.42
6	MACOL 98 A MOD 1[2]	65.54
7	甲基异丁基酮 (mibk)	12.13

8	酮亚胺[3]	53.37
9	N- 甲基乙醇胺	28.06
10	1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯	10.73
11	交联剂[4]	434.44
12	氨基磺酸	43.46
13	H20	1080.18
14	H20	1521.15

[0319] 1. 环氧树脂，出自 Hexion Specialty Chemicals

[0320] 2. 双酚环氧乙烷加合物，出自 BASF Corporation

[0321] 3. 二亚乙基三胺的 MIBK 二酮亚胺，其以 72.7％在 MIBK 中

[0322] 4.MDI 封端的氨基甲酸酯交联剂，10 当量 Lupranate M70L（聚合型 MDI）、2 当量乙醇和 8 当量甲醇的反应产物。以 MIBK 中 80％固体使用。

[0323] 规程：所有重量按克计。将物料 1、2、3、4 和 5 供入配备搅拌器、温度测量探测器、N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且加热至 130℃。混合物放热，但是不使其超过 145℃。使温度在 145℃保持 2 小时。然后加 入进料 6 和 7。使反应继续进行直至观察到环氧当量为 1167。加入进料 8、9 和 10 并且将混合物在 122℃保持 2 小时。关掉加热，加入物料 11 并且搅拌该混合物 10 分钟。将反应混合物在良好搅拌下倒入物料 12 和 13 的溶液中。30 分钟之后，用 30 分钟缓慢加入进料 14。真空下在 60-65℃蒸馏出大约 700g 的水和溶剂。所得水分散体的固含量为 37.9％。

[0324] 实施例 30

[0325] (a) 阳离子型树脂

[0326]

1	MAZEEN 355 70[1]	1423.49
2	乙酸	15.12
3	二月桂酸二丁基锡	1.52
4	甲苯二异氰酸酯 80/20	200.50
5	氨基磺酸	79.73
6	去离子水	1623.68
7	去离子水	766.89

[0327] 1. 胺官能的二醇，其胺当量为 1131，出自 BASF Corporation

[0328] 将物料 1 和 2 供入配备搅拌器、温度测量探测器和 N_2 保护的四颈圆底烧瓶中并且混合 10 分钟。加入物料 3 然后用大约 1 小时加入物料 4，使反应混合物放热至最高温度 100℃。然后将混合物保持在 100℃直至红外光谱显示不存在异氰酸酯（大约 1 小时）。将 1395g 反应混合物倒入物料 5 和 6 的混合物中并且混合 1 小时。然后用大约 1 小时加入物料 7 并且混合约 1 小时。所得水分散体的固含量为约 36％。

[0329] 实施例 31

[0330] (a) 漆料

[0331]

#	物料	份
1	阳离子型树脂实施例 29	1371.5
2	增塑剂[1]	189.8
3	二甘醇二乙醚甲醛[2]	39.5
4	丙二醇苯基醚	3.5
5	阳离子型树脂实施例 30	36.6

6	阳离子型树脂实施例 7	73.3
7	Noromox C5[3]	3.3
8	表面活性剂共混物[4]	5.2
9	糊料[5]	212.1
10	去离子水	1865.3

[0332] 1. 增塑剂，出自 PPG industries

[0333] 2. 作为 MAZON 1651 出自 BASF Corporation

[0334] 3. 表面活性剂，出自 CECA S.A.

[0335] 4. 溶剂和表面活性剂的共混物，其由 31.26 份乙二醇丁醚、31.26 份出自 Air Product Inc 的 SURFYNOL 104™、32.46 份出自 CECAS.A. 的 Noramox C5、5 份乙酸组成。

[0336] 5. 类似于实施例 12 的糊料，其中物料 1 由基于树脂固体的实施例 24 的研磨载体代替。以 57％的全部固体使用。

[0337] 在搅拌下顺序添加物料 1-8 并且搅拌直至均匀以产生树脂共混物。加入物料 9 并且将漆料搅拌直至均匀，最少 30 分钟。加入物料 10，搅拌该漆料直至均匀，最少 30 分钟。

[0338] 实施例 32

[0339] (a) 漆料

[0340]

#	物料	份
1	来自实施例 31 的漆料	3200
2	乙二醇丁醚	9.5
3	乙二醇己醚	9.5
4	氧化锌 (ZnO)	1.73

[0341] 在搅拌下顺序添加物料 1-4 至 4 升容器中，其中在加料之间搅拌 10 分钟。这产生基于树脂固体具有 0.7％ 1,5,7- 三氮杂双环 [4.4.0] 癸 -5- 烯和 0.2％锌金属的可电沉积漆料。

[0342] 实施例 33

[0343] (a) 固化结果第 3 组

[0344] 对于实施例 24、26、31 和 32，在足以提供约 24 微米的电沉积膜厚度的条件下，将每一种可电沉积涂料组合物电沉积至磷酸盐护层冷轧钢上。然后使试验板在 175C 固化 20 分钟，并且除了下列内容以外使用 ASTM D5402-6 方法 A，通过丙酮往返擦洗测试该板的固化：使用丙酮而不是 MIBK，未用水清洗试验板，使用稀纱布进行 100 次往返擦洗，在下面列出评定量表。

[0345]

1- ＜ 50 次时穿透到基材
2-50-100 次擦洗时穿透
3- 非常严重地损伤。容易刮擦到金属
4- 仅在擦洗区域上严重损伤。会刮擦到金属
5- 在擦洗区域上损伤，会刮擦直到金属
6- 在擦洗区域的中央均匀地损伤，难以但是可能刮擦到金属
7- 在擦洗区域上非均匀的损伤，不会刮擦到金属
8- 划痕，擦洗区域很小损伤，不会刮擦到金属
9- 擦洗区域的轻微划痕，不会刮擦到金属
10- 没有可见的损坏

[0346]

漆料实施例	说明	% Zn 树脂固体	基于树脂固体的% Bi	基于树脂固体的% BCG 添加剂	ARD 等级 20′ 175C	ADR 擦洗 20′ 175C
实施例 26	对照 1.2% Bi	0	1.2	0	2	(92)*
实施例 28	1.2% Bi +2% BCG 2EHGE	0	1.17	2	7	100
实施例 31	低水平的 BCG	0	0	.7	1	(<45)*
实施例 32	低水平的 BCG + Zn	.2	0	.7	2	(87)*

[0347] BCG 添加剂＝来自实施例 4 的 1,5,7- 三氮杂双环 (4.4.0) 癸 -5- 烯 +2- 乙基己基缩水甘油醚

[0348] BCG ＝ 1,5,7- 三氮杂双环 (4.4.0) 癸 -5- 烯

[0349] ADR ＝丙酮往返擦洗

[0350] * 在报道的擦洗次数时擦洗直到金属