



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104553.8

[51]Int.Cl⁵

C09D 5/44

[45]授权公告日 1994年8月10日

[24]颁证日 94.6.8

[21]申请号 91104553.8

[22]申请日 91.6.6

[30]优先权

[32]90.6.6 [33]DE[31]P4018087.5

[73]专利权人 巴斯福拉克和法本股份公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 冈瑟·奥特 乌尔里克·海曼

沃尔特·耀克 尤多·赖特

C09D175/04

戴维·J·桑彻

[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 陈季壮

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含有交联剂的水基涂料及其用途

[57]摘要

公开了含有交联剂的水基涂料及其用途,即涂覆导电基体的方法。该方法包括将导电基体浸入水基电浸涂底漆中,将所述基体与电缘连接作为阴极,用直流电在所述基体上沉积一层漆膜,将涂覆过的基体从浸涂底漆中取出,并且烘烤所沉积的漆膜层。

权 利 要 求 书

1. 含有交联剂的水基涂料,其中交联剂可由下述方法制得:

(I)在第一阶段,使

(a)二苯基甲烷二异氰酸酯和

(b)一元醇或一元醇的混合物反应,

制得含异氰酸酯^(基)的中间产物(A),然后

(II)在第二阶段,使该中间产物(A)与

(c)多元醇或多元醇混合物反应

制得含羟基的中间产物(B),

(III)在第三阶段,使该中间产物(B)或者与

(d)环脂族、脂族或芳代脂族的多异氰酸酯或这类多异氰酸酯的混合物以及

(e)一种单官能团掩蔽剂或这类掩蔽剂的混合物反应,或者与(f)由(d)和(e)制得的部分被掩蔽的多异氰酸酯反应,制得不含异氰酸酯基的交联剂。

2. 权利要求1的涂料,其中在第一阶段,组分(a)中的NCO基有30—95%被组分(b)所掩蔽。

3. 权利要求2的涂料,其中在第一阶段,组分(a)中的NCO基有50%—90%被组分(b)所掩蔽。

4. 权利要求 1 的涂料,其中用通式 $CH_3(CH_2)_n-O-(CH_2-CH_2-O)_mH$ 所示的乙二醇醚或这类乙二醇醚的混合物作为组分(b),式中 n 为 0 至 5 的一个整数, m 为 1 至 3 的一个整数。

5. 权利要求 4 的涂料,其中 n 为 2—5, m 为 1 或 2。

6. 权利要求 1 的涂料,其中用三元醇或三元醇的混合物作为组分(c)。

7. 权利要求 1 的涂料,其中在第二阶段,相对于每当量游离 NCO 基用 1.0—2.5 当量羟基。

8. 权利要求 7 的涂料,其中用 1.2—1.8 当量羟基。

9. 权利要求 1 的涂料,其中用六亚甲基 1,6—二异氰酸酯的异氰脲酸酯作为组分(d)。

10. 权利要求 1 的涂料,其中用仲单胺、酮肟或者由多种仲单胺和/或多种酮肟组成混合物作为组分(e)。

11. 权利要求 1 的涂料,其中存在于中间产物(B)中的羟基至少有 10%与组分(d)或(f)中的异氰酸酯基发生反应。

12. 权利要求 1—8 中任一项的水基涂料在涂覆导电基体时的应用,该方法包括:

- (1) 将导电基体浸入水基电浸涂底漆中,
- (2) 将所述基体与电源连接作为阴极,
- (3) 用直流电在所述基体上沉积一层漆膜,
- (4) 将涂覆过的基体从浸涂底漆中取出,并且

(5) 烘烤所沉积的漆膜层。

含有交联剂的水基涂料及其用途

本发明涉及含有交联剂的水基涂料及其涂覆导电基体的方法，该方法包括：

- (1) 将导电基体浸入水基电浸涂底漆中；
- (2) 将所述基体与电源连接作为阴极；
- (3) 用直流电在所述基体上沉积一层漆膜；
- (4) 将涂覆后的基体从电浸涂底漆中取出；以及
- (5) 烘烤已沉积的漆膜

本发明还涉及水基涂料和含有被掩蔽异氰酸酯基 (NCO) 的交联剂。

上述阴极电浸涂方法已为人们所知 (参见德国专利申请公开说明书 DE-O S 3, 5 1 8, 7 3 2、DE-O S 3, 5 1 8, 7 7 0、欧洲专利申请公开说明书 EP-A 4 0 9 0、EP-A 1 2, 4 6 3 以及 EP-A 2 6 2, 0 6 9)，并特别用于机动车辆车身涂底漆，尤其是汽车车身涂底漆。

用阴极电浸涂方法，尤其当使用含阳离子型胺改性环氧树脂作粘合剂来进行电浸涂底漆时，可获得优质涂层。

进行阴极电浸涂方法用的电浸底漆，以含有被掩蔽的聚异氰酸酯作交联剂为佳。人们已知，如果用二苯基甲烷 4, 4' - 二异氰酯 (MDI) 作为交联剂，就不会出现令人讨厌的面层变色 (黄化)，

而这种变色在使用其他的芳族多异氰酸酯时能观察到。然而，MDI 使用起来不无困难，因为它表现出强烈的结晶化倾向，致使电浸涂底漆不稳定，EP-A 236, 050中提到，使用至少含5%（重量）2, 4'-异构体的MDI，应当可以获得稳定的电浸涂底漆。但是，符合此条件的各种市售MDI等级的试剂均不利地含有较大量的可水解氯，致使电浸涂底漆中氯离子含量高，也就是使电浸涂底漆的腐蚀性增大。EP-A 293, 088中提及，使用含Uretonimine的MDI应当可以得到稳定的电浸涂底漆。但是很遗憾，这种为了解决结晶化问题的建议，在任何情况下都没有成功。EP-A 236, 050和EP-A 293, 088中所述的电浸涂底漆应当加以改进，尤其是对于烘烤温度和均涂性能的改进。此外，还需要提供一种减小MDI交联剂粘度的方法，因为这样可以减小电浸涂底漆的粘度并增大所获膜层的厚度。

本发明的目的是提供含有交联剂的水基涂料及其用途以及用于水基电浸涂底漆的各种交联剂，使用这些交联剂所获的电浸涂底漆与现有技术中类似的电浸涂底漆相比，在性能上有所改进。

出乎预料，该目的通过提供被掩蔽的多异氰酸酯即可达到，所述被掩蔽的多异氰酸酯可按下列步骤制得：

(I) 在第一步中，使(a) 二苯基甲烷二异氰酸酯和(b) 一元醇或几种一元醇的混合物进行反应，得到一种含异氰酸酯基的中间产物(A)；

(II) 在第二步中，使此中间产物(A)与(C)多元醇或几种多元醇的混合物反应，得到一种含羟基的中间产物(B)；

(III) 在第三步中，使中间产物(B)或者与

(d) ——环脂族、脂族或芳代脂族的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物和

(e) ——单官能团掩蔽剂或不同单官能团掩蔽剂的混合物一起反应，或者与

(f) ——由(d)和(e)制得的部分被掩蔽的多异氰酸酯进行反应，制得一种不含异氰酸酯的交联剂。

用本发明的交联剂可制得氯离子含量低的稳定的电浸涂底漆。使用含有本发明交联剂的电浸涂底漆，就不会产生令人讨厌的面层变色现象。含有本发明交联剂而不含EP-A 2 3 6, 0 5 0及EP-A 2 9 3, 0 8 8中所述交联剂的电浸涂底漆，可在更低的烘烤温度下烘烤，并表现出流平性能有所改进。此外，同仅用MDI作为多异氰酸酯组分来制得的类似交联剂相比，本发明的交联剂还有一个特点是粘度较低。

组分(a)采用可水解氯含量低或不含可水解氯的各个MDI等级的试剂。当然也可用可水解氯含量较高的各个MDI等级的试剂来作为组分(a)。但是，这样会存在一种危险，即所制得的电浸涂底漆会由于氯离子浓度过高而引起涂漆设备被腐蚀。

组分(b)举例来说，可采用每分子含1—12个碳原子的直链或带支链的脂族一元醇或这类醇的混合物。下面列举这类一元醇的一些例子：甲醇、乙醇、丙醇、三甲醇丙烷二烯丙基醚、丁醇、戊醇、季戊四醇三烯丙基醚、己醇、庚醇、异癸醇及2-乙基己醇。组分(b)也可使用通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}$ 的乙二醇醚或这类乙二醇醚的混合物。通式中n为0至5的一个整数，以2—5为佳，m为1至3的一个整数，以1—2为佳。可采用的乙

二醇醚的例子可列举出丙基乙二醇、丙基二乙二醇、丁基乙二醇及丁基二乙二醇。组分(b)也可采用通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{O})_m\text{H}$ 的丙二醇醚或这类丙二醇醚的混合物(式中 n 为 $0-5$ 的一个整数, m 为 $1-3$ 的一个整数)。

上述通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}$ 的乙二醇醚或这类乙二醇醚的混合物, 优先用作组分(b)。

组分(a)和(b)的反应可在 $20-80^\circ\text{C}$ 的温度下顺利进行。该反应可用催化剂, 例如二月桂酸二丁基锡来催化。

最好使组分(a)和(b)互相以化学计算比例进行反应, 从而使组分(a)中的 NCO 基团有 $30-95\%$, 较佳为 $50-90\%$ 发生反应, 也就是被组分(b)所掩蔽。

用组分(a)和(b)所制得的含有异氰酸酯基团的中间产物(A), 在第二步中与组分(c)发生反应, 得到一种含羟基的中间产物(B)。中间产物(A)与组分(C)的反应, 在 $20-80^\circ\text{C}$ 的温度下, 较佳在 $40-80^\circ\text{C}$ 的温度下顺利进行。反应可在催化剂, 例如二月桂酸二丁基锡存在下进行。通常, 中间产物(A)与组分(C)的反应最好是在有惰性稀释剂, 例如甲基·异丁基酮、甲苯或二甲苯存在下进行。

所用组分(C)的量须至少可使中间产物(A)中的全部游离异氰酸酯基都与组分(C)反应, 而且所产生的中间产物(B)仍含有游离羟基。组分(C)的用量最好使得对每当量游离 NCO 基能有 $1.0-2.5$, 较佳 $1.2-1.8$ 当量羟基。

原则上, 按统计平均值计算, 每个分子含至少两个羟基的任何一种有机化合物, 都可用作组分(C)。也可以使用这类有机化合物的

混合物。可用多元醇的例子，要提及的有，分子中含 2 - 1 2 个碳原子的直链或带支链的脂族二元醇、数均分子量为 1 0 0 - 1 0 0 0 (较佳为 2 0 0 - 4 0 0) 的聚 - (环氧乙烷)、聚 - (环氧丙烷) 和聚 - (环氧乙烷) (环氧丙烷)，以及每分子含 2 - 1 2 个碳原子的直链或带支链的脂族三元醇。适宜多元醇的例子有：乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、二甲醇环己烷、丙三醇、三甲醇乙烷、三甲醇丙烷、三甲醇己烷、季戊四醇、二季戊四醇、季戊四醇·一烯丙基醚与季戊四醇·二烯丙基醚，以及三羟甲基丙烷·烯丙基醚。以使用三元醇，如三甲醇丙烷及丙三醇作组分 (C) 更佳。

在第三反应阶段，至少有一些存在于中间产物 (B) 中的羟基或者与

(d) 一环脂族、脂族或芳代脂族的多异氰酸酯或这类多异氰酸酯的混合物，以及

(e) 一单官能团掩蔽剂或此类掩蔽剂的混合物一起发生反应，或者与

(f) 一由 (d) 和 (e) 制得的部分被掩蔽的多异氰酸酯发生反应。

中间产物 (B) 与组分 (d) 和 (e)，或与 (f) 的反应顺利地 在 2 0 - 1 0 0 °C，较佳在 4 0 - 8 0 °C 的温度下进行。该反应可在催化剂，例如二月桂酸二丁基锡存在下顺利进行。通常，在惰性稀释剂，例如甲苯、二甲苯或甲基·异丁基酮存在下，进行中间产物 (B) 与组分 (d) 和 (e) 或者与组分 (f) 的反应是有利的。

组分 (d) 的用量须至少能使中间产物 (B) 中存在的羟基至少有 1 0 % 与组分 (d) 的异氰酸酯基发生反应。组分 (e) 的用量须至少使得组分 (d) 中统计平均只有一个异氰酸酯基能与中间产物 (B) 中的一个

羟基反应，而且最终产物中不含异氰酸酯基。

第三反应阶段不必绝对地仅在第二反应阶段（制备中间产物（B））完全结束后才进行。也可以在组分(a)中并非所有的NCO基都与组分(c)发生反应时，提前添加组分(d)和(e)或者(f)。决定性因素是，至少有一部分组分(c)既与组分(a)中的NCO基反应，又与组分(d)或(f)中的NCO基反应。

原则上，组分(d)可使用任何环脂族、脂族或芳代脂族的多异氰酸酯或这类多异氰酸酯的混合物。举例来说，可以使用每分子含4—25个（较佳为4—16个）碳原子和2—4个异氰酸酯基的环脂族、芳代脂族或脂族的多异氰酸酯。下面列举一些可用多异氰酸酯的例子：亚乙基1,2-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯或2,4,4-三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯、十二烷1,12-二异氰酸酯、 ω, ω' -二异氰酸根合二丙基醚、环丁烷1,3-二异氰酸酯、环己烷1,3-二异氰酸酯及环己烷1,4-二异氰酸酯[sic]、2,2-二异氰酸根合-1-甲基环己烷、2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯（“异佛尔酮二异氰酸酯”）、1,5-、2,5-、1,6-及2,6-双-（异氰酸根合甲基）-4,7-亚甲基六氢化1,2-二氢化茛、1,5-、2,5-、1,6-及2,6-双-（异氰酸根合）-4,7-亚甲基六氢化1,2-二氢化茛、二环己基2,4'-二异氰酸酯、二环己基4,4'-二异氰酸酯、六氢化甲代亚苯基2,4-二异氰酸酯、六氢化甲代亚苯基2,6-二异氰酸酯、全氢化二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯、

全氢化二苯基甲烷 4, 4'-二异氰酸酯, 以及亚二甲苯基二异氰酸酯。

通常, 组分(d)采用工业上易于制得的脂族及环脂族的多异氰酸酯, 尤其是六亚甲基二异氰酸酯、4, 4'-双-(异氰酸根合环己基)-1, 6-二异氰酸酯的异氰脲酸酯。

一元醇、单胺、脲、乙酰乙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯、内酰胺及酚, 或者这类化合物的混合物, 举例来说, 都可用作组分(e)。作为组分(b)提及的各种掩蔽剂之外, 组分(e)的例子还有苜醇、甲基·乙基酮脲、丙酮脲、环己酮脲、 ϵ -己内酰胺、丙二酸二乙酯、二乙醇胺、二丁胺、二异丁胺以及N-甲基乙醇胺。组分(e)优先选用仲单胺如二乙醇胺、二丁胺·二异丁胺及N-甲基乙醇胺和/或酮脲如甲基乙基酮脲、丙酮脲及环己酮脲。

组分(e)尤其优先选用二丁胺和甲基·乙基酮脲。

将本发明的交联剂同完全被掩蔽的环脂族多异氰酸酯、脂族多异氰酸酯或芳代脂族多异氰酸酯混合在一起, 这常常是有利的。举例来说, 这可以通过在第三反应阶段使用一种其中完全被掩蔽多异氰酸酯含量高得适当的, 部分被掩蔽的多异氰酸酯来实现。

原则上, 本发明的交联剂可用在任何涂层中, 只要该涂层所含的粘结剂带有易与NCO基团反应的基团(例如羟基和/或伯氨基和/或仲氨基和/或硫羟基)即可。本发明的交联剂优先用于能在阳极上和阴极上沉积的电浸涂底漆。

可在阳极上沉积的电浸涂底漆, 举例来说, 在美国专利US 3, 366, 563、US 3, 369, 983、US 3,403,088、

US 3, 530, 054、US 3, 565, 781及US 3,772,227中已有叙述。

本发明的交联剂，尤其优先用于可在阴极上沉积并含阳离子型胺改性环氧树脂作粘结剂的电浸涂底漆。这类电浸涂底漆已为人们所公知，而且例如在DE-OS（德国专利申请公开说明书）3,518,770、DE-OS 3, 518, 732、EP-B 102, 501、DE-OS 2, 701, 002、US 4, 104, 147、EP-A 4090、EP-A 12, 463，以及US 4, 031, 050、US 3, 922, 253、US 4, 101, 486、US 4,038,232和US 4, 017, 438中已有叙述。有关的阳离子型胺改性环氧树脂的制备，在上述专利文件中也有详细说明。

阳离子型胺改性环氧树脂，须理解为由（ α ）改性或未改性的聚环氧化合物与（ β ）胺生成的阳离子型反应产物。

这些阳离子型胺改性环氧树脂可通过使组分（ α ）和（ β ）反应，并在必要时接着使产物质子化来制备，然而，使未改性聚环氧化合物与胺反应，并对如此制得的胺改性环氧树脂进行进一步改性，也是可能的。

聚环氧化合物须被理解为分子中含有二个或二个以上环氧基的化合物。

特别优先选用的（ α ）-组分是可用下述方法制备的化合物：使

- (i) 环氧当量重量小于2000的双环氧化合物或双环氧化合物的混合物与
- (ii) 一种在给定反应条件下以单官能团方式对环氧基反应，并含有一个酚基或巯基的化合物或此类化合物的混合物进行反应，

其中组分(i)和(ii)以10:1至1:1, 较佳4:1至1.5:1的摩尔比使用, 而组分(i)与组分(ii)的反应在100-190℃下, 较适宜是在催化剂存在下进行(参见DE-OS3,518,770)。

特别优先选用的其它(α)-组分, 是在100-195℃下通过双环氧化合物和/或双环氧化合物混合物, 较适宜是同至少一种单环氧化合物一起进行的加聚反应所制的化合物, 所述加聚反应可在有或没有催化剂存在下进行, 并用引发剂引发, 所述引发剂以单官能团方式进行反应, 并且带有或者醇的OH基、酚的OH基、或者SH基, 加聚反应的结果得到一种环氧树脂, 其中双环氧化合物同引发剂按大于2:1, 最大至10:1的摩尔比结合(参见DE-OS3,518,732)。

可用来制备特别优先选用的(α)-组分, 且本身也可用作(α)-组分的聚环氧化合物, 是用多酚和表卤代醇(epihalogenohydrins)制得的多酚多缩水甘油醚。极其优先选用的多酚, 其例子有双酚A和双酚F。此外, 4,4'-二羟基二苯酮、双-(4-羟基苯基)-1,1-乙烷、双-(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷、双-(4-羟基叔丁基苯基)-2,2-丙烷、双-(2-羟基萘基)-甲烷、1,5-二羟基萘及酚醛清漆树脂也均适用。

适用的其他聚环氧化合物是多元醇多缩甘油醚, 例如1,2-亚乙基二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-亚丙基二醇、1,4-亚丙基二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇、丙三醇及双-(4-羟基环己基)-2,2-丙烷。也可以采用多元羧酸, 例如草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二酸、2,6-萘二甲酸或二聚亚油酸的缩水甘油酯。典型的例子是己二酸缩水甘油酯和邻苯二甲酸缩水甘油酯。

乙内酰脲环氧化合物、环氧化聚丁二烯、以及由烯不饱和脂族化

合物通过环氧化所生成的聚环氧化合物，也适用。

改性聚环氧化合物须理解为其中有一些活性基团已与改性化合物反应的聚环氧化合物。

下面列举一些改性化合物的例子：

- 含羧基的化合物，例如饱和或不饱和的一元羧酸（如苯甲酸、亚麻仁油脂肪酸、2-乙基己酸及叔羧酸（Versatic acid）），具有不同链长的脂族、环脂族和/或芳族二元羧酸（如己二酸、癸二酸、间苯二甲酸或二聚脂肪酸），羟烷基脂肪酸（例如乳酸或二羟甲基丙酸），以及含羧基的聚酯；或者
- 含氨基的化合物，例如二乙胺和乙基己基胺，或者带有二代氨基的二胺，例如N，N'-二烷基亚烷基二胺（如二甲基亚乙基二胺）、N，N'-二烷基多氧亚烷基二胺（如N，N'-二甲基多氧亚丙基二胺），端氰烷基化亚烷基二胺（如双-N，N'-氰基乙基亚乙基二胺），端氰烷基化多氧亚烷基胺（如双-N，N'-氰基乙基多氧亚丙基二胺），多氨基酰胺（如植物聚酰胺），尤其是含端氨基的并由二胺（如六甲基二胺）和多元羧酸（特别是二聚脂肪酸）和一元羧酸（特别是脂肪酸）形成的反应产物，或者是1 mol 二氨基己烷与2 mol 一缩水甘油醚或一缩水甘油酯，特别是 α -支链脂肪酸（例如叔羧酸）的缩水甘油酯；或者
- 含羟基的化合物，例如新戊二醇、二乙氧基化的新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、二甲基乙内酰脲-N，N'-二乙醇、1，6-己二醇、2，5-己二醇、1，4-双-（羟甲基）-环己烷、1，1-异亚丙基-双-（对苯氧基）-2-丙醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇，或者氨基醇，例如三乙醇胺或甲基二乙醇胺，或者含羟基

的烷基酮亚胺，例如氨基-1,3-丙二醇甲基异丁基酮亚胺或三-(羟甲基)-氨基甲烷环己酮亚胺，以及聚乙二醇醚、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚己内酯多元醇或具有不同官能度和分子量的聚己内酰胺多元醇；或者

一在甲醇钠存在下用环氧树脂中的羟基使酯基转移了的饱和或不饱和脂肪酸甲酯。

组分(β)可采用伯胺和/或仲胺。

所述的胺应当是易溶于水的化合物。这种胺的例子有单烷基胺和二烷基胺，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲基丁基胺等。链烷醇胺，例如甲基乙醇胺、二乙醇胺等也适用。二烷基氨基烷基胺，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适用。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胺，但也可使用分子量相当高的单胺。

所述的胺也可含有其他基团，但这些基团不得干扰胺与环氧基之间的反应，而且也不得引起反应混合物胶凝。

(β)组分优先选用仲胺。

水稀释和电沉积所需的电荷，可通过用水溶性酸(例如硼酸、甲酸、乳酸或者优先选用的乙酸)进行质子化作用来产生。

在组分(α)中引入阳离子基团的另一种可行方法，是使组分(α)的环氧基与胺盐反应。阳离子型胺改性环氧树脂可以用作外交联合成树脂，或者自交联合成树脂。自交联阳离子型胺改性环氧树脂。举例来说，可借助阳离子型胺改性环氧树脂的化学改性来制得。自交联体系，举例来说，可通过使阳离子型胺改性环氧树脂与每分子平均

具有一个游离异氰酸酯基，而且其中被掩蔽异氰酸酯基在较高温度下才解蔽的部分掩蔽多异氰酸酯进行反应来制得。本发明的交联剂的先质，如果分子中统计平均起来仍有一个自由NCO基，也可以用作部分掩蔽的多异氰酸酯。

通常，本发明的交联剂以电浸涂底漆中阳离子型胺改性环氧树脂的5—60%（重量）的量来使用，其中20—40%（重量）更佳。

除了本发明的交联剂和阳离子型胺改性环氧树脂（当然，也可使用不同阳离子型胺改性环氧树脂的混合物）之外，所论述的电浸涂底漆还可以含有其他成分，例如颜料、增塑剂、填料、润湿剂、有机溶剂、抗氧化剂等。

电浸涂底漆中的固体物含量以7—35份（重量）为宜，尤以12—25份（重量）为佳。电浸涂底漆的pH在6和8之间，较佳是在6.5和7.5之间。

使电浸涂底漆与导电性阳极，并与连接作为阴极的导电性基体相接触。当阳极和阴极之间有电流通过时，阴极上就沉积出结合牢固的涂膜。

施加的电压可在宽范围内变化，例如可在2—1000V之间变化。然而，一般使用50V和500V之间的电压。通常，电流密度在约10A/m²和100A/m²之间。在沉积过程中，电流密度呈衰减趋势。

沉积后，将已涂复的制件加以漂洗，即可烘烤。

沉积的膜层一般在130℃至200℃的温度下烘烤10—60分钟，或者更好是在150—180℃下烘烤15—30分钟。

任何合适的导电基体，均可用作导电基体，但最好使用诸如钢、

铝、铜等金属。

下列各实施例更加详细地阐明本发明。其中涉及份数和百分比的所有数据均以重量计，若有不同之处，则另行说明。

1. 交联剂的制备

1. 1 本发明的交联剂 1

将 6 3 2 份 M D I (® Lupranat MM 103, NCO 当量 1 4 5, BASF 股份公司出产) 和 1 9 1 份甲基·异丁基酮置于一个装备有搅拌器、回流冷凝器和惰性气体进口的反应器中，并将其加热到 5 0 °C。然后，加入 0 . 2 份二月桂酸二丁基锡，并在 1 小时内添加 4 5 0 份丁基乙二醇 (分子量 1 1 8)，添加速度要使内部温度在微弱逆流冷却下，能保持在 5 0 °C 和 5 5 °C 之间。8 5 % 浓度的部分掩蔽异氰酸酯溶液所具有的 N C O 当量为 1 9 7 0 (该溶液的样品在冷至室温后出现结晶)。然后，将反应混合物在该温度下，用 2 8 3 份甲基·异丁基酮稀释，再加入 2 5 份丙三醇，在 5 0 °C 下保温 1 小时。在如此得到的含羟基的中间产物 (B) 的 7 0 % 浓度溶液中，再也检测不到 N C O 基团。OH 数为 1 3 . 8 mg KOH / g 固体物 (计算值)。该溶液在室温下短时间后也出现结晶。

然后，将 6 0 6 份三聚六亚甲基二异氰酸酯 1 , 6 (® Basonat PLR 8638, BASF 股份公司出产, N C O 当量 1 8 5) 在 5 0 °C 下加到 1 5 8 1 份含羟基的中间产物 (B) 中。1 5 分钟后，在 1 小时内滴加 3 8 6 份二正丁胺，然后用 4 2 5 份甲基·异丁基酮稀释该混合物。如此制得一种澄清的溶液，它甚至在贮放数星期之后也不结晶。

特性值：

固体物含量 (1 3 0 °C 下 1 小时) : 7 1 %

异氰酸酯含量： 0
胺数： 0
23℃时的初始粘度（平底锥形粘度计）： 7.9 dpas

1.2 本发明交联剂 2

按相似于上述的方法来制备一种交联剂，所用原料为：

52.9 份Lupranat MM 103
18.4 份甲基·异丁基酮
0.2 份二月桂酸二丁基锡
51.7 份丁基二乙二醇（1）
27.3 份甲基·异丁基酮
2.1 份丙三醇〔2〕
62.6 份Basonat PLR 8638
4.1.1 份二正丁胺
4.4.5 份甲基·异丁基酮

（1）二乙二醇—丁基醚（分子量162）。在此反应之后，NCO当量为2400。

（2）在丙三醇已发生反应之后，NCO含量为0，而OH数为13.0 mg KOH/g 固体物。

制得一种澄清的低粘度溶液，该溶液甚至在长时间贮放之后，也不结晶，其特性值为：

固体物含量（在130℃下1小时）： 70%
异氰酸酯含量： 0
胺数： 1
初始时的初始粘度（平底锥形粘度计）： 6.6 dpas

1. 3 对比例

1. 3. 1 将 300 份[®] Lupranat MM 103 连同 230 份甲基·异丁基酮一起加热到 50℃，再加入 0.2 份二月桂酸二丁基锡。然后，于 50—55℃下，在 30 分钟内滴加 236 份丁基乙二醇。接着将反应混合物在 50℃下再保持 1 小时。这时 70% 浓度的溶液中异氰酸酯含量为 0。反应产物即使在短时间存放后，也会以结晶形式从溶液中沉淀出来。
1. 3. 2. 在 50℃下，向 185 份[®] Basonat PRL 8638 溶解于 78.5 份甲基·异丁基酮中的溶液滴加 129 份二正丁基胺，以此制备以脂族多异氰酸酯为基本构分的交联剂。30 分钟后，不再能检测到异氰酸酯（IR 谱）。80% 浓度的溶液即使在存放数周后，也不结晶。
1. 3. 3. 使 125 份上述交联剂与 143 份 1. 3. 1. 项中所述交联剂混合，并在 50℃下制得均匀、澄清的溶液。经室温下存放 1 周后，形成一层结晶状沉淀物。

1. 4 对比交联剂 1

按 EP-A 0, 236, 050 中实施例 1，制备一种以含低聚体的二苯基甲烷二异氰酸酯（Mondur MRS, Mobay 化学公司出品）为基本构分的交联剂，所用原料成分如下：

- 1330 份 Mondur MRS，
- 320 份甲醇
- 707 份甲基·异丁基酮，
- 1.6 份二月桂酸二丁基锡。

所得溶液中固体物含量为 70%，在室温下即使长时间存放仍保持稳定。

1.5 对比交联剂 2

按 EP - A 2 9 3, 0 8 8 中实施例 1.2 (a), 制备另一种交联剂。但使用 Lupranat MM 103 来代替“Suprasec VM20” (ICI 公司生产) :

8 7 0 份 Lupranat MM 103,
6 . 4 2 份 二月桂酸二丁基锡,
4 8 6 份 丁基二乙二醇,
1 3 4 份 熔融三羟甲基丙烷,
6 0 0 份 乙基乙二醇。

所得溶液中固体物含量为 71% (130℃下一小时后测量)。室温下存放不出现结晶。

1.6 对比例

步骤如 1.5 项下所述, 但以等摩尔量丁基乙二醇 (354 份) 来代替 486 份丁基二乙二醇, 并用 582 份甲基·异丁基酮代替 600 份乙基乙二醇进行稀释。

所得 70% 浓度的溶液甚至在数天后就结晶, 而且不能与下述阳离子型胺改性环氧树脂一起转化成任何有用的水基粘结剂分散体。

1.7 本发明的交联剂 3

该交联剂合成的原理同实施例 1.6, 但按本发明的概念以使产物不再结晶的方法加以改性: 相似于 1.6 项。使 870 份 Lupranat MM 103 和 0.3 份二月桂酸二丁基锡溶于 237 份甲基·异丁基酮中的溶液与 472 份丁基乙二醇反应, 直至 NCO 当量为 670, 然后

添加 1 3 4 份熔融三羟甲基丙烷。当不能再检测到异氰酸酯时，立即用 3 9 6 份甲基·异丁基酮稀释反应混合物，以使固体物含量占 7 0 %。此中间产物含有羟基，其 OH 数为 3 8 mg KOH / g 固体物。然后，在 5 0 °C 下加入 1 0 9 8 份 Basonat PLR 8638 (NCO 当量为 183)。1 0 分钟后，滴加 6 4 5 份二正丁基胺，滴加速度以使温度保持在 5 0 - 6 5 °C 为宜。然后用 7 4 7 份甲基·异丁基酮稀释反应混合物。所得溶液的固体物含量为 7 0 . 5 % (1 3 0 °C 下维持 1 小时)。即使长时间存放也未见结晶。

2 . 阳离子型胺改性环氧树脂的制备

将 4 3 . 7 3 份以双酚 A 为基本构分且环氧当量 (E E W) 为 1 8 8 的环氧树脂、 8 . 8 4 份双酚 A、 1 0 . 1 6 份十二烷基酚及 3 . 0 8 份二甲苯，在氮气氛下放入反应器中，并将其加热到 1 3 0 °C。然后添加 0 . 0 6 份三苯基磷，随之温度稍稍上升到 1 6 0 °C。在温度重新降至 1 3 0 °C 后，添加 0 . 1 6 份 N , N ' - 二甲基氨基苄胺，并使混合物在 1 3 0 °C 下保持 2 小时以上，直至 E E W 已升到 8 1 0 为至。然后，在冷却下添加 3 . 5 0 份丁基乙二醇、 5 . 3 0 份二乙醇胺及 8 . 1 3 份二甲苯。当温度降至 9 0 °C 时，将反应混合物在 9 0 °C 下再保持 1 小时。然后，继续使之冷却，并加入 3 . 5 0 份丙二醇苯基醚和 1 1 . 5 7 份异丁醇。在 6 0 °C 下添加 1 . 9 8 份 N , N ' - 二甲基氨基丙胺。然后，将混合物在 6 0 °C 下再保持 2 小时，加热到 9 0 °C 并在该温度下再保持 1 小时，直至混合物的粘度保持恒定，稍稍冷却后从反应器中取出。所得淡黄色溶液的固体物含量为 7 0 . 2 % (1 3 0 °C 下保持 1 小时)，粘度为 2 . 5 dpas (40% 浓度的甲氧基丙醇溶液， 2 3 °C 下在平底锥形粘度计中测量)。胺含

量为 1.26 毫克当量对每克固体树脂。

3. 水基粘结剂分散体的制备

用表 1 中所列各构分制备水基粘结剂分散体，其做法是，将第 2 项中的树脂、交联剂、乳酸和防沫液混合。然后，用第一种量的脱矿质水分次稀释混合物，再用第二种量的脱矿质水分次稀释。然后搅拌 30 分钟。最后，以真空蒸馏法除去挥发性溶剂，并以脱矿质水定量地取代之。

分散体	水基粘结剂分散体 (重量份, 以 g 为单位)				
	1	2	3 (对比1)	4 (对比2)	5
第 2 项中的树脂	1040	1040	1040	1040	1040
交联剂所属项次	1.1	1.2	1.4	1.5	1.7
交联剂用量	560	560	560	560	560
乳酸 (浓度 8.8%)	41	41	41	41	41
防沫液 ¹⁾	2	2	2	2	2
脱矿质水 1	597	597	597	597	597
脱矿质水 2	960	960	960	960	960
蒸馏 (130°C 下 1 小时) 后					
测得的固体物含量	34.4%	35.2%	35.5%	34.6%	34.3%
氯化物含量 (ppm)	70	60	180	80	64

¹⁾ Surfynol (Air Products 公司产) 溶于丁基乙二醇中的 50% 溶液。

4. 灰色颜料糊的制备

使 27.81 份双酚 A 二缩水甘油醚、1.44 份二甲苯和 5.81 份双酚 A，在 150—160℃ 并有 0.002 份三苯基磷存在下进行反应，直到 EEW 达到 345 为止。然后，用 21.61 份丁基乙二醇稀释反应混合物并冷却至 49℃。然后，在 6 分钟内添加一种由 7.77 份 9-氨基-3,6-二噁壬环-1-醇 (9-amino-3,6-dioxanonan-1-ol) 和 4.07 份 N,N-二甲基丙胺组成的混合物，温度随之升至 110℃。将反应混合物在 110℃ 和 115℃ 之间保持 1 小时，再添加 6.45 份丁基乙二醇，将所获混合物冷至 77℃。然后添加 14.9 份壬基酚缩水甘油醚。因此，温度上升到 90℃。在该温度下将混合物保持 1 小时。之后，用 10.03 份丁基乙二醇稀释反应混合物并加以冷却。所获高流动性树脂溶液中的固体物含量为 60%。

为了制备颜料糊，先将 29.33 份水、1.59 份 90% 浓度的乙酸和 21.60 份上述树脂溶液加以混合。然后添加 0.7 份防沫剂 (1)、0.5 份炭黑、4.8 份碱性铅颜料、6.75 份补充剂 HEWP (2)、32.48 份二氧化钛 (R900) 和 2.25 份二丁基锡化氧，并在高速 Dissolver 型搅拌器搅拌下，进行初步分散 30 分钟。然后，在实验室用小型研磨机 (Motor Mini Mill, 英国 Eiger 工业有限公司产) 分散 1—1.5 小时，直至 Hegma 细度小于等于 12 为止，然后再用水调节到所需的使用粘度，结果获得一种对反乳化作用很为稳定的颜料糊。

(1) “Tristar Antifoam”，美国达拉斯 Tristar 化学公司产。

(2) 英国国际瓷土公司产。

5. 水基电浸涂底漆的制备及膜层沉积与测试

在所有情况下，均将 1 9 2 5 份表 1 中所列水基粘合剂分散体用 2 5 0 0 份脱矿质水和 2 份 3 0 % 浓度的乳酸加以稀释。然后，将 5 7 3 份第 4 项中所述的颜料糊搅入 经如此稀释过的各粘合剂分散体中。溶液体中的固体物含量为 2 0 %。

在搅拌下使电浸涂底漆室温老化 5 天。所说膜层是以指定电位，在连接作为阴极的磷酸锌化钢板，也在连接作为阴极的未经预处理的钢板上沉积 2 分钟。在该操作中，溶液温度保持在 2 5 ℃。已沉积的湿膜用脱矿质水漂洗，并在 1 6 5 ℃下烘烤 2 0 分钟。

对如此涂得的膜层测试了交联和均涂性能。试验结果汇于表 2。

表 2 对烘烤膜层的测试

溶液	1	2	3 (对比1)	4 (对比2)	5
分散体	1	2	3	4	5
沉积电压 (V)	200	200	250	250	250
膜层厚度 (μm)	24	27	18	16	24
交联 ¹⁾ (等级)	1	1	3	4	1
均涂 ²⁾ (等级)	1	1	4	4	1

¹⁾ 用一个在丙酮中浸渍过的棉绒栓来回摩擦 20 次，以此进行评定，

1 = 最佳值，5 = 最差值。

²⁾ 1 = 最佳值，5 = 最差值。