



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101203575 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200680015000. 2

C09C 1/64 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 05. 02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 5755869 A, 1998. 05. 26, 权利要求 1 — 9.

102005020763. 4 2005. 05. 02 DE

EP 0477433 B1, 1992. 04. 01, 权利要求 1 —

23.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

US 4750940 A, 1988. 06. 14, 权利要求 1 — 5.

2007. 11. 01

CN 1454245 A, 2003. 11. 05, 权利要求 1 — 5.

(86) PCT 申请的申请数据

US 5332767 A, 1994. 07. 26, 权利要求 1 — 3.

PCT/EP2006/004088 2006. 05. 02

审查员 姜小青

(87) PCT 申请的公布数据

WO2006/117188 DE 2006. 11. 09

(73) 专利权人 埃卡特有限公司

地址 德国菲尔特

(72) 发明人 T · 舒斯特 C · 施拉姆 R · 莫尔

H · 韦斯 C · 施米特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

C09C 1/62 (2006. 01)

C09D 5/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

电泳颜料及其生产方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及电泳颜料，其中电泳颜料是涂有至少一种涂料组合物的薄片状金属颜料，所述涂料组合物具有：(a) 一个或多个阳极电泳漆粘合剂的粘合剂官能部分，(b) 一个或多个用于实现对所述颜料表面的粘附或粘合的官能团，(c) 酸值为 15—300 毫克 KOH/ 克涂料组合物。本发明还涉及生产所述电泳颜料的方法以及所述电泳颜料的应用。

## 1. 电泳颜料，

其中电泳颜料是涂有至少一种涂料组合物的薄片状金属颜料，所述涂料组合物具有：

(a) 一个或多个阳极电泳漆粘合剂的粘合剂官能部分，所述粘合剂官能部分选自聚合的聚环氧烷物、环氧树脂酯、改性的聚环氧烷物、硅酮树脂、聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯、蜜胺树脂、马来酸酯、马来酸酯油、马来酸化的聚丁二烯树脂和它们的混合物；

(b) 一个或多个用于实现对所述颜料表面的粘附或粘合的官能团，所述官能团选自膦酸、膦酸酯、磷酸、磷酸酯、羧酸酯、磺酸酯、多元醇和它们的混合物，所述的粘附是指使涂料组合物固定在颜料表面上的非共价相互作用，所述的粘合是指使涂料组合物共价固定在颜料表面上的共价键；

(c) 酸值为 15–300 毫克 KOH/ 克涂料组合物。

2. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，所述金属颜料选自漂浮金属颜料、涂有合成树脂的金属颜料、以及它们的混合物，所述的漂浮金属颜料是由于颜料表面化学性质与周围粘合剂的不相容性而累积在表面上或接近表面的金属颜料，所述金属颜料上的合成树脂涂层包含至少一种丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯。

3. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，所述薄片状金属颜料是由选自以下的金属或合金制成：铝、铜、锌、黄铜、铁、钛、铬、镍、钢、银、以及它们的合金。

4. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，所述涂料组合物能够进行阳极沉积。

5. 如权利要求 2 所述的电泳颜料，其特征在于，所述漂浮金属颜料是经过研磨和 / 或最后在一种或多种脂肪酸存在下进行过抛光的金属颜料，该脂肪酸含有直链或支链烷基链，各自含有 10–30 个碳原子。

6. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，所述涂料组合物包含施涂于金属颜料表面的合成树脂表面。

7. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，以颜料的金属成分的重量为基准计，所述涂料组合物以相当于 1–200 重量 % 的量施涂到颜料上。

8. 如权利要求 1 所述的电泳颜料，其特征在于，所述涂料组合物是电泳漆粘合剂。

9. 一种生产如权利要求 1 所述的电泳颜料的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(a) 用溶解或分散在溶剂中的涂料组合物涂布金属颜料，

(b) 任选地对步骤 (a) 中的涂有涂料组合物的金属颜料进行干燥，

(c) 任选地将步骤 (b) 中干燥的金属颜料制成糊料，

(d) 任选地对步骤 (a) 或步骤 (c) 中得到的金属颜料进行中和。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，通过将涂料组合物作为溶液或分散体施涂到在气流中移动的金属颜料上而将步骤 (a) 和 (b) 合并成一个步骤。

11. 如权利要求 1 所述的电泳颜料在电泳涂漆中的应用。

## 电泳颜料及其生产方法和应用

[0001] 本发明涉及含有金属效果颜料 (effect pigment) 的阳极电泳漆。本发明还涉及生产阳极电泳漆的方法和薄片状 (platelet-like) 金属效果颜料在电泳漆或电泳涂漆中的应用。本发明还涉及电泳漆的应用以及涂布的制作。

[0002] 电泳涂漆 (EPP) 是将某些水溶性漆 (所谓的电泳漆) 施涂到工件之类的导电基材上的方法。在浸入到漆槽中的工件和反电极之间施加直流电场。阳极沉积和阴极沉积之间的区别如下：阳极沉积也称为阳极电泳涂漆 (AEP)，其中将工件绕上导线作为阳极或正极，而阴极沉积也称为阴极电泳涂漆 (CEP)，其中将工件绕上导线作为阴极或负极。

[0003] 漆粘合剂含有特定极性的官能团，这些官能团由于中和作用以盐形式存在，并且因此以胶体形式溶解在水中。在电极附近 (在扩散边界层之内)，水解产生氢氧根离子 (在 CEP 中) 和 H<sup>+</sup> 离子 (在 AEP 中)。这些离子与粘合剂盐反应，官能化的粘合剂失去其盐形式 (“盐析”)，结果变得不溶于水，凝结在工件表面上。随着过程的进行，凝结的粘合剂颗粒由于电渗作用失水，粘合剂颗粒更加紧密。最后，将工件从电泳槽中取出，通过多级清洗方法除去未凝结的漆颗粒，在 150 °C – 190 °C 的温度下烘烤 (Brock, Groteklaes, Mischke, “Lehrbuch der Lacktechnologie” 第 2 版, Vincentz Verlag 1998, 第 288 页等)。

[0004] 电泳涂漆与常规涂漆方法如用湿漆或粉末漆涂漆的方法相比，在经济和生态方面有一些优点。

[0005] 这里应提及的主要优点是可以精确调节层厚度。与粉末涂漆不同，即使工件中那些难以到达的点在电泳涂漆过程中也得到均匀的涂布。这是由于以下事实：首先，粘合剂沉积在具有高场强度的点上，例如角落和边缘。但是，正在形成的膜具有高电阻。因此，磁通线迁移到工件的其它区域，在涂布过程结束时完全集中在工件最不容易到达的区域，例如，位于工件内部的区域或点 (内涂布)。因此，只要工件是导电的，就可以通过电泳涂漆 (EPP) 对具有任意形状的工件进行涂布。此外，EPP 还有利地与以下性质有关：例如，最小的溶剂排放，最佳的材料产率和不燃性。得到无裂缝和凹陷的涂层。电泳涂漆是自动进行的，因此是非常经济的涂漆方法，尤其是因为可以使用仅几毫安 / 厘米<sup>2</sup> 的低电流密度进行电泳涂布。

[0006] 由于电泳涂漆是简单又极为经济的施涂方法，所以电泳涂漆目前用于许多系统。提及的最常用的是例如用于大规模生产中涂布汽车的底漆，和单层面漆。例如，电泳涂漆用于散热器，控制箱，办公家具，建筑物，五金器具和家用电器，仓库工程和搁板结构，空调和照明技术，用于生产设备和机器。

[0007] 阳极电泳涂漆 (AEP) 用于特定用品和材料。阳极电泳涂漆主要适用于非铁金属的面漆涂层，提供高透明的保护层，以及用于沉积有色漆。烘烤得到非常均匀、平滑和耐腐蚀的表面。这些表面的层厚度几乎没有变化 (边缘增厚 (edgebuild-up))。因此，具有复杂几何形状的制件也可以使用这种方法进行完全涂布。同样，通过阳极电泳涂漆施涂的漆在耐温和耐老化方面获得非常好的分数。由于基本不存在有机溶剂，环境能接受又增加了阳极电泳涂漆的优点，使得它是最有效和最有吸引力的涂布方法。

[0008] 至今为止使用的电泳漆是水基漆，通常含有环氧树脂，还很少含有聚丙烯酸酯作

为粘合剂。电泳漆可含有常规有色颜料，通常包括有机和无机有色颜料。但是，商业上使用的颜色范围是非常有限的。至今为止，在商业上还没有效果颜料用于电泳漆。

[0009] DE 199 60 693 A1 揭示了一种阳极电泳涂漆的方法，以电泳漆中粘合固体为基准计，该方法含有 1-15 重量% 的一种或多种磷酸环氧酯和 / 或膦酸环氧酯。DE 199 60693 A1 描述还可以向电泳漆中添加金属颜料之类的颜料。但是，已经发现，在 DE 199 60 693 A1 揭示的阳极电泳涂漆方法中仅仅添加金属颜料不足以在工件上沉积金属颜料。

[0010] EP 0 477 433 A1 揭示了涂有合成树脂的金属颜料，一个非常薄的硅氧烷层作为增粘剂施涂在金属颜料表面和合成树脂层之间。但是，这些颜料不能就这样用于电泳涂漆。而且，该文献没有提及电泳涂漆。

[0011] 本发明的目的是提供能够通过阳极电泳涂漆方法在漆中沉积在工件上的金属颜料。

[0012] 所述金属颜料必须对水基电泳漆料具有耐腐蚀性，并且必须在电泳槽时间超过 60 天后可重复沉积。所产生的电泳漆涂层具有金属效果，优选其光学性质相当于粉末漆涂层的光学性质。

[0013] 本发明的另一个目的是提供生产这种金属效果颜料的方法。

[0014] 该目的通过提供为涂有至少一种涂料组合物的薄片状金属颜料的电泳颜料来实现，所述涂料组合物具有：

[0015] (a) 一个或多个阳极电泳漆粘合剂的粘合剂官能部分，

[0016] (b) 一个或多个用于实现对所述颜料表面的粘附或粘合的官能团，

[0017] (c) 酸值为 15-300 毫克 KOH/ 克涂料组合物。

[0018] 优选的电泳颜料的不同形式如从属权利要求 1-12 中所述。

[0019] 本发明的目的还通过提供如权利要求 1-12 中任一项所述的电泳颜料的生产方法来实现，所述方法包括以下步骤：

[0020] (a) 用溶解或分散在溶剂中的涂料组合物涂布金属颜料，

[0021] (b) 任选地对步骤 (a) 中的涂有涂料组合物的金属颜料进行干燥，

[0022] (c) 任选地将步骤 (b) 中干燥的金属颜料制成糊料，

[0023] (d) 任选地对步骤 (a) 或步骤 (c) 中得到的金属颜料进行中和。

[0024] 本发明方法的另一改进如从属权利要求 14 中所述。

[0025] 本发明的目的还可以通过如权利要求 1-12 中任一项所述的电泳颜料在电泳漆或电泳涂漆中的应用来实现。

[0026] 金属颜料可由选自以下的金属或合金组成：铝、铜、锌、黄铜、铁、钛、铬、镍、钢、银以及它们的合金和混合物。在此情况下，优选的是铝颜料和黄铜颜料，特别优选的是铝颜料。

[0027] 金属颜料总是薄片状的。这应理解为颜料的平均纵向长度是它们平均厚度的至少 10 倍，优选至少 20 倍，更优选至少 50 倍。对于本发明，术语“金属颜料”总是指薄片状的金属颜料。

[0028] 用于电泳漆的金属颜料的平均纵向长度，作为球等同物通过激光粒度测量法测定 (Cilas 1064, 由 Cilas 提供)，用相应的累积粒度分布曲线的  $d_{50}$  值表示。这些  $d_{50}$  值为 4-35 微米，优选为 5-25 微米。令人惊奇的是，已经发现实际上不可能沉积非常大的  $d_{50}$  值大于

100 微米的颜料颗粒。显然，在大颗粒的情况下，迁移和沉积性质明显下降。这些粗颜料分布中，只有小于约 100 微米的部分（细颗粒部分）沉积。但是，与最初使用的颗粒相比，已经明显降低了所沉积颗粒的粒度和粒度分布。为此，优选使用较小的颗粒。在  $d_{50}$  值约为 4 微米至 35 微米时，本发明的颜料容易以它们的完全粒度分布沉积。此外，在粒度为 2 微米至 35 微米时，颜料能够达到超过 60 天的电泳槽时间或电泳槽稳定性。 $d_{50}$  值小于 4 微米的颗粒对于产生有吸引力的视觉效果来说太小。另一种现象是在此情况下，由于细小颗粒非常高的比表面积，有时在水性电泳漆介质中会出现放气 (gassing) 问题。

[0029] 另一方面，本发明的金属颜料的平均厚度为 40–5000 纳米，优选为 65–800 纳米，更优选为 250–500 纳米。

[0030] 电泳漆总是水基体系。因此，电泳漆中存在的金属颜料必须具有保护层，以抵抗水对金属颜料的腐蚀作用。此外，它们必须具有合适的表面电荷，以在电场中具有足够的电泳迁移率。

[0031] 令人惊奇的是，当金属颜料涂布上有机涂料组合物时，能够符合这些要求，所述有机涂料组合物具有阳极电泳粘合剂的粘合剂官能部分，一个或多个实现对颜料表面的粘附或粘合的官能团，并且酸值为 15–300 毫克 KOH/ 克涂料组合物。

[0032] 对于本发明，术语“粘合剂官能部分”指例如表现阳极电泳漆的粘合剂特征的官能团。

[0033] 对于本发明，术语“粘附”指非共价相互作用，例如疏水作用，氢键结合，离子相互作用，范德华力等，这些作用使涂料组合物固定在颜料表面上。

[0034] 对于本发明，术语“粘合”指共价键，使涂料组合物共价固定在颜料表面上。

[0035] 依据本发明的优选实施方式，金属颜料是漂浮 (leafing) 金属颜料和 / 或涂有合成树脂层的金属颜料，它们已经用至少一种含有合适的用于电泳漆的粘合剂官能部分的涂料组合物进行过处理。

[0036] 漂浮金属颜料是由于颜料表面化学性质与周围粘合剂的不相容性而累积在表面上或接近表面的金属颜料。可以使用现有技术中已知的所有漂浮金属颜料。优选它们是经过研磨和 / 或最终用优选的含 10–30 个碳原子的饱和脂肪酸抛光的金属颜料。所述脂肪酸可以是直链或支链脂肪酸。漂浮颜料优选经过研磨和 / 或最后用硬脂酸和 / 或棕榈酸进行抛光。使用的硬脂酸和棕榈酸是工业级的，即它们含有少量高级和 / 或低级脂肪酸同系物。

[0037] 此外，漂浮金属颜料可以是用含烷基链的添加剂处理过的金属颜料。它们的例子是二癸基膦酸或烷基醇磷酸酯，诸如由 Zschimmer & Schwarz GmbH&Co (Max-Schwarz-Str. 3–5, D-56112 Lahnstein/Rhine) 提供的产品 FB 7234/S。

[0038] 具有漂浮性质的铝颜料的例子是由 Rckart 提供的漂浮 Hydroxal 系列和由 Silberline, USA 提供的漂浮 Silver Dollar EBP 251。

[0039] 令人惊奇的是，使用本发明的基于漂浮金属颜料的金属颜料，与具有漂浮作用的漆一样，在电泳涂漆后产生极鲜亮的金属涂层。

[0040] 但是，特别令人惊奇的是，这些漂浮金属颜料永久地结合在漆层中，显示没有任何磨损。至今为止，在使用漂浮金属颜料即粉末漆时，这种效果还没有达到可靠的程度。

[0041] 涂有合成树脂的金属颜料含有聚合物涂层。这些聚合物由单体开始在金属颜料上聚合。合成树脂包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酯和 / 或氨基甲酸酯。在一个优选的实施方

式中,涂布的金属颜料用至少一种甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯涂布。特别优选的是已经依据 EP 0477 433 A1 的描述生产的金属颜料,该文献的内容通过参考结合于此。这类颜料在金属颜料和合成树脂涂层之间含有作为增粘剂的有机官能硅烷。优选的是优选含有交联的聚 (poly-cross-linked) 丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的涂层。这类涂层对于电泳漆的水性介质提供一定程度但不是完全可靠的保护。DE 36 30 356 C2 描述了类似颜料,但是不同之处是烯键式不饱和单或二羧酸酯和 / 或单或二膦酸化物 (phosphonate) 作为增粘剂。

[0042] 这类交联剂的例子是:二丙烯酸四甘醇酯 (TEGDA)、二丙烯酸三甘醇酯 (TIEGDA)、聚乙二醇 400 二丙烯酸酯 (PEG400DA)、2,2- 二 (4- 丙烯酰氧基乙氧基苯基) 丙烷、二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA)、二甲基丙烯酸二甘醇酯 (DEGDMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯 (TRGDMA)、二甲基丙烯酸四甘醇酯 (TEGDMA)、丁基二甘醇 (butyl diglycol) 甲基丙烯酸酯 (BDGMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)、二甲基丙烯酸 1,3- 丁二醇酯 (1,3-BDDMA)、二甲基丙烯酸 1,4- 丁二醇酯 (1,4-BDDMA)、二甲基丙烯酸酯 1,6- 己二醇酯 (1,6-HDMA)、二丙烯酸 1,6- 己二醇酯 (1,6-HDDA)、二甲基丙烯酸 1,12- 十二烷二醇酯 (1,12-DDDMA)、二甲基丙烯酸新戊二醇酯 (NPGDMA)。特别优选的是三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)。这些化合物可从 Elf AtochemDeutschland GmbH, D-40474 Duesseldorf Germany 或 Rohm & Haas, In der Kron4, 60489 Frankfort-on-Main, Germany 商购。

[0043] 合成树脂涂层的厚度优选为 2-50 纳米,更优选为 4-30 纳米,最优选为 5-20 纳米。以未涂布的金属颜料的重量为基准计,单独根据金属颜料的粒度,合成树脂的含量优选为 1-25 重量 %,更优选为 2-15 重量 %,最优选为 2.5-10 重量 %。

[0044] 在形成合成树脂层后,将涂料组合物施涂到金属颜料上。所述合成树脂层能够完全覆盖颜料。但是,它们可能不完全包裹颜料,或者具有裂缝。使用具有阳极电泳漆粘合剂的粘合剂官能部分的涂料组合物可以防止出现可能的腐蚀位点,这些腐蚀位点可能是由于这些裂缝或金属颜料上不完全的涂布而造成的。特别地,如果涂料组合物粘合到金属颜料表面上,涂料组合物能够渗透到合成树脂涂层中的这类间隙或裂缝,因此提供必需的耐腐蚀性。仅仅用合成树脂涂布的而没有用涂料组合物处理过的金属颜料不能有效地用于阳极电泳涂漆。

[0045] 在电泳涂漆过程中,通过或多或少随意的方法将加入到电泳漆中的常规有色颜料沉积到工件上。在沉积过程中,对电泳漆进行连续不断地剧烈搅拌。主要通过该方法 (对流) 将材料转移到工件上。带电荷的粘合剂颗粒在电场中的电泳迁移随着能斯脱 (Nernst) 扩散层形成仅仅在该层中进行。有色颜料在沉积槽中的浓度非常高 (约 10 重量 %)。通过沉积粘合剂夹带有色颜料。在电场中不发生有色颜料的电泳迁移。

[0046] 金属颜料本身不能用于电泳漆。即使通过合适的保护层如金属氧化物或合成树脂使金属颜料对于电泳漆中的水性介质具有耐腐蚀性,金属颜料也完全不能沉积,或者在初始沉积阶段持续几小时或几天后金属颜料不再沉积 (电泳槽稳定性不足)。

[0047] 令人惊奇的是,现已发现本发明的金属颜料在阳极电泳漆中能够长时间可靠地沉积,电泳漆的电泳槽稳定性超过 60 天。阳极电泳漆中存在的本发明的金属颜料往往在 60 天、优选 90 天后仍然可靠地沉积在工件上。

[0048] 在此情况下,涂料组合物显示出合适或典型的用于阳极电泳漆的官能部分,其酸值为 15-300 毫克 KOH/ 克涂料组合物。

[0049] 据推测本发明的金属颜料在其表面上含有带电荷或产生电荷的官能团。本发明的电泳颜料优选是表面带负电荷的。所述涂料组合物优选显示出与各电泳漆中所用的粘合剂的官能部分对应的官能部分。还优选粘附或粘合到颜料表面上的官能团是酸性或带负电荷的。据推测本发明的金属颜料表面以这种方式通过化学作用适合于电泳漆的粘合剂。这样一方面使得金属颜料在电场中能够电泳迁移，另一方面能够参与到电泳漆的沉积机理中。

[0050] 本发明的用于电泳颜料的涂料组合物优选能够阳极沉积。

[0051] 根据涂料组合物的化学性质，涂料组合物可以是添加剂或粘合剂或粘合剂组分。粘合剂官能部分可以选自以下：聚合的聚环氧烷物、环氧树脂酯、改性的聚环氧烷物、硅酮树脂、聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸酯、蜜胺树脂、马来酸酯、马来酸酯油、马来酸化的聚丁二烯树脂和它们的混合物。优选所述涂料组合物具有至少三个，例如四个、五个、六个或更多个粘合剂官能部分，该粘合剂官能部分可相同或不同。

[0052] 因此，例如，可以使用聚酯。但是，后者优选含有用于阳极电泳漆的未酯化的羧基或多元醇基，这些基团用作实现粘合到金属颜料表面上的官能团。

[0053] 此外，涂料组合物可具有例如完全聚合的环氧单元。应理解这是指聚醚单元和基于苯酚或双酚的已与环氧物进行化学聚合反应的树脂。

[0054] 所述涂料组合物还含有导致或者能够导致粘附和 / 或粘合到颜料表面上的官能团。在此情况下，所述颜料表面可以直接是金属颜料表面。但是，还可以是涂有脂肪酸或合成树脂的金属颜料表面。这样，涂料组合物能够可靠且充分地固定在金属颜料上。

[0055] 这些官能团是例如膦酸、膦酸酯、磷酸、磷酸酯、羧酸酯、磺酸酯和 / 或多元醇。

[0056] 这类官能化的涂料组合物有利于金属颜料在水性电泳漆中的腐蚀稳定性。令人惊奇的是，放气，例如氢气从漂浮铝颜料中释放的问题也能得到有效抑制。

[0057] 本发明的金属颜料的涂料组合物还必须具有 15–300 毫克 KOH/ 克涂料组合物的酸值。用于此所必需的酸性基团可来自导致或能够导致粘附或粘合到颜料表面上的官能团。

[0058] 这些酸性基团据推测能够使本发明的电泳颜料具有足够的表面负电荷，一方面使电泳颜料良好地分散在基本为水性的电泳漆介质中，另一方面在阳极电泳涂布条件下，能够使电泳颜料在电场中电泳移动，也称为迁移，从而最终能够通过上述精心设计的机理参与到阳极处能斯脱扩散层中的沉积机理中。

[0059] 所述涂料组合物的酸值优选为 17–150 毫克 KOH/ 克涂料组合物，更优选为 20–100 毫克 KOH/ 克涂料组合物。

[0060] 已经发现，酸值低于 15 毫克 KOH/ 克涂料组合物的涂料组合物是不合适的。

[0061] 可以按照标准 DIN EN ISO 3682 中所述测定涂料组合物的酸值。

[0062] 目前，通过本领域技术人员已知的合适的萃取方法至少可以预先部分地将涂料组合物与金属颜料分开，分离，重新称量，通过常用的分析方法进行分析。

[0063] 改性的酯树脂选用作本发明的电泳颜料的涂料组合物。特别优选的是改性的聚酯树脂和多元醇改性的聚酯树脂。一个例子是产品 Setal L 6306 SS-60（由 Akzo Nobel 提供）。该产品是酸值约为 20 毫克 KOH/ 克、羟基含量为 2.7% 的多元醇改性的聚酯。

[0064] 改性的环氧树脂和 / 或丙烯酸酯树脂也优选作为用于本发明的电泳颜料的涂料组合物。优选的是用磷酸衍生物、磷酸酯衍生物、膦酸衍生物和 / 或膦酸酯衍生物或它们的

混合物改性的环氧树脂。这类官能物质显然具有足够的负电荷,另外特别是在铝颜料的情况,能够提高放气稳定性。已经发现,Resydrol 系列产品(由 Akzo Nobel,或 Cytec, Graz, Austria 提供)是非常适合作为环氧树脂改性和 / 或丙烯酸酯树脂改性的磷酸酯的涂料组合物。

[0065] 以未涂布的金属颜料的重量为基准计,涂料组合物的用量优选为 1-200 重量%。如果涂料组合物的用量小于 1 重量%,则它的作用太小,金属颜料特别是在电泳槽时间 60 天后将不再可靠地沉积。如果涂料组合物的用量超过 200 重量%,没有必要使用如此大量的涂料组合物。必须在电泳漆中包含适量的金属颜料。在此情况下,过多的涂料组合物会对电泳漆的性质有不利的影响。以未涂布的金属颜料的重量为基准计,涂料组合物的用量优选为 10-150 重量%,更优选为 20-100 重量%,更优选为 30-70 重量%。在所有情况下,这些数据是指涂料组合物本身,不包括任何可能存在的溶剂,涂料组合物在这些溶剂中以工业原料形式提供。

[0066] 涂料组合物可以但不必完全包裹金属颜料。

[0067] 在本发明的另一个实施方式中,那些用作金属颜料的涂料组合物的粘合剂用作阳极电泳漆中的粘合剂。但是,在此情况下,粘合剂必须具有上述官能团,从而以合适的方式永久地粘附或粘合在效果颜料上,否则涂层可能与金属颜料脱层,最终从水性电泳漆中分离。或者如果合适,使用其它合适的粘合剂如有机官能硅烷或改性的具有效果颜料的粘合基团的改性粘合剂也可以发生这样的粘合作用。

[0068] 适用于阳极电泳漆的粘合剂的酸值优选为 15-300 毫克 KOH/ 克粘合剂,更优选为 25-160 毫克 KOH/ 克粘合剂,非常优选为 50-130 毫克 KOH/ 克粘合剂。这些粘合剂的羟值优选为 0-160 毫克 KOH/ 克粘合剂,更优选为 30-100 毫克 KOH/ 克粘合剂。

[0069] 以下树脂适用于阳极电泳漆:聚丙烯酸酯树脂、聚甲基丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、环氧树脂酯、改性的环氧树脂和硅酮树脂。此外,这些官能物质的组合,例如氨基甲酸酯化的聚酯树脂、丙烯酸化的聚酯树脂或聚氨酯树脂、多元醇改性的聚酯、马来酸化油或马来酸化聚丁二烯树脂也是合适的。

[0070] 对于金属颜料与涂料组合物的粘合,可以使用通式为  $R_zSi(OR')_{(4-z)}$  的有机官能硅烷。其中 R 是有机官能团, R' 是含有 1-6 个碳原子的烷基, z 是 1-3 的整数。

[0071] R' 优选是乙基或甲基, R 优选含有丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基、异氰酸基、羟基、羧基、硫醇基、氰基或脲基作为官能团。

[0072] 这类硅烷可从市场上购得。例如,它们包括由 Degussa, Rheinfelden, Germany 制造的商品名“Dynasylan ®”的许多代表性产品,或者由 OSi Specialties 提供的 Silquest ® 硅烷,或者由 Wacker, Burghausen, Germany 提供的 GENOSIL ®。

[0073] 硅烷的例子包括 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (Dynasylan MEMO, Silquest A-I 74NT)、乙烯基三 (甲) 乙氧基硅烷 (分别为 Dynasylan VTMO 和 VTEO, Silquest A151 和 A-171)、3- 硫基丙基三 (甲) 乙氧基硅烷 (Dynasylan MTMO 或 3201; Silquest A-189)、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187)、三 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 异氰脲酸酯 (Silquest Y-11597)、γ - 硫基丙基三甲氧基硅烷 (Silquest A-189)、二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 聚硫化物 (Silquest A-1289)、二 (3- 三乙氧基甲硅烷基) 二硫化物 (Silquest A-1589)、β -(3,4- 环氧环己基) 乙基三甲氧

基硅烷 (Silquest A-186)、 $\gamma$ -异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷 (Silquest A-Link 35, Genosil GF40)、(甲基丙烯酰氧基甲基) 三甲氧基硅烷 (Genosil XL 33)、(异氰酸甲酯基) 三甲氧基硅烷 (Genosil XL 43)。

[0074] 硅烷的官能团必须与涂料组合物的化学互补基团反应, 从而在有机官能硅烷和涂料组合物之间形成共价键。

[0075] 本发明的生产金属颜料的方法包括用涂料组合物涂布金属颜料。所述方法包括以下步骤:

[0076] (a) 用溶解或分散在溶剂中的涂料组合物涂布金属颜料,

[0077] (b) 任选地对步骤 (a) 中涂有涂料组合物的金属颜料进行干燥,

[0078] (c) 任选地将步骤 (b) 中干燥的金属颜料制成糊料,

[0079] (d) 任选地对步骤 (a) 或步骤 (c) 中得到的金属颜料进行中和。

[0080] 可以通过许多方法施涂所述涂层。例如, 将金属颜料以糊料的形式 (例如, 在有机溶剂中或者在有机溶剂和水的混合物中) 放入到混合器或捏合机中。然后, 添加涂料组合物, 使其在金属颜料上作用至少 5 分钟。涂料组合物优选以溶液或分散体的形式加入。涂料组合物可以是水溶液或基本有机的溶液。

[0081] 此外, 可以首先将金属颜料分散在溶剂中。然后在搅拌下添加涂料组合物。溶解涂料组合物的溶剂应该优选与分散金属颜料的溶剂混溶。如果需要, 可以将温度升高到溶剂 (混合物) 的沸点。但是, 室温通常足以使涂料组合物有效地涂布金属颜料。

[0082] 然后, 除去颜料中的溶剂, 或者将颜料干燥形成粉末, 并且 / 或者如果需要的话, 用另一种溶剂将颜料制成糊剂。水, 醇如乙醇、异丙醇、正丁醇, 或二醇如丁二醇是合适的。溶剂应该与水混溶。本发明的颜料的市售形式为糊剂或粉末。以糊剂的总重量为基准计, 糊剂的非挥发性组分含量为 30–70 重量%。糊剂的非挥发性组分含量优选为 40–60 重量%, 更优选为 45–55 重量%。

[0083] 糊剂的形式优选为本发明的电泳颜料的无尘且均一的原料形式。本发明的电泳颜料还可以无尘且均一的形式存在, 例如粒料、香肠形挤出物、片、团块或颗粒。上述原料形式可通过本领域技术人员已知的造粒、挤出、压片、压块或切粒方法制成。基本除去这些紧密原料形式中的溶剂。残余溶剂的含量通常小于 15 重量%, 优选小于 10 重量%, 更优选为 0.5–5 重量%。

[0084] 在施涂到金属颜料之前, 涂料组合物可以中和或部分中和的形式存在。但是, 涂料组合物也可以在施涂过程之后进行中和。也可以通过调节电泳漆的 pH 值来完成中和 / 部分中和。

[0085] 常用碱适合用于中和酸官能团。碱的例子是: NaOH, KOH, 氨, LiOH, 胺, 例如二乙胺、三乙胺、吗啉、乙二胺或烷醇胺, 例如二甲基氨基乙醇、二甲基氨基-2-甲基丙醇或三甲基乙醇胺, 或各种碱的混合物。应该使用足够的碱, 使得涂有涂料组合物的金属颜料中至少 25%、优选 40% 的酸基团以中和的形式存在。在此情况下, 可由金属颜料本身产生的官能团被计作酸基团。这些基团可以是例如丙烯酸官能团 (在金属颜料用合成树脂涂布的情况下) 或硬脂酸 (在漂浮金属颜料作为起始颜料的情况下)。

[0086] 通过将涂料组合物以溶液或分散体的形式施涂到在气流中移动的金属颜料上而将步骤 (a) 和 (b) 合并成一个步骤。

[0087] 特别当涂料组合物是阳极电泳漆粘合剂时,本发明的电泳颜料可通过包括以下步骤的方法生产:

[0088] a) 产生适用于电泳漆的粘合剂在有机溶剂中的溶液或分散体,

[0089] b) 通过 i) 或 ii) 用所述粘合剂涂布金属颜料

[0090] i) 将金属颜料分散在步骤 a) 的溶液或分散体中,然后进行喷涂,

[0091] ii) 将步骤 a) 的溶液或分散体喷涂到在气流中湍流的金属颜料上,

[0092] c) 任选地在流动的气流中干燥粘合剂涂布的金属颜料,

[0093] d) 任选地用水和 / 或有机溶剂将颜料制成糊剂,

[0094] e) 任选地用碱中和混合物。

[0095] 在此情况下,可按照上文所述完成中和以及将颜料制成糊剂的步骤。

[0096] 可通过在喷涂 - 干燥机中进行喷涂和干燥而将步骤 b) 和 c) 合并成一个工艺步骤。在此情况下,优选使用高挥发性溶剂,例如丙酮和 / 或乙酸乙酯。

[0097] 本发明的电泳颜料用于阳极电泳漆或电泳涂漆。

[0098] 以下实施例更详细地说明本发明,但是不用来限制本发明的范围。

[0099] 本发明的实施例 1:

[0100] 将 9 克 PCA 214(涂有有机聚合物的铝颜料,  $d_{50}$  值为 32 微米;由 EckartGmbH & Co. KG 提供) 的 80 克糊剂与 80 克丁二醇混合,形成均一的颜料糊剂。然后,在搅拌下加入 40 克 SETAL 6306 SS-60(多元醇改性的聚酯,由 AkzoNobel, P. O. Box 79, 4600 AB Bergen op Zoom, Netherlands 提供)。将此颜料糊剂静置过夜。

[0101] 本发明的实施例 2:

[0102] 按照实施例 1 所述生产电泳漆,不同的是使用平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米的铝效果颜料,PCA 9155(由 Eckart GmbH & Co. KG, Fuerth, Germany 提供)。

[0103] 本发明的实施例 3:

[0104] 按照实施例 1 所述生产电泳漆,不同的是使用平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米的漂浮铝效果颜料,VP 53 976(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供)。

[0105] 本发明的实施例 4:

[0106] 将 9 克 PCA 214(涂有有机聚合物的铝颜料,  $d_{50}$  值为 32 微米;由 EckartGmbH & Co. KG 提供) 的 80 克糊剂与 80 克丁二醇混合,形成均一的颜料糊剂。然后,在搅拌下加入 40 克 Resydrol AH 509w/45WA(磷酸改性的丙烯酸酯树脂;由 Cytec, Graz, Austria 提供)。将此颜料糊剂静置过夜。

[0107] 本发明的实施例 5:

[0108] 按照实施例 4 所述生产电泳漆,不同的是使用平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米的铝效果颜料,PCA 9155(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供)。

[0109] 本发明的实施例 6:

[0110] 按照实施例 4 所述生产电泳漆,不同的是使用平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米的漂浮铝效果颜料,VP 53 976(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供)。

[0111] 按照实施例 1 所述生产电泳漆。

[0112] 对比例 7:

[0113] 在电泳漆中使用不具有其它涂层的 PCA 9155(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供),一

种涂有合成树脂的铝效果颜料,其平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米,为糊剂形式(固体含量为 50 重量%)。不同于本发明的实施例 1-3,直到加入商品阳极电泳漆(由 Frei Lacke 提供)之前才将多元醇改性的聚酯(SETAL 6306 SS-60,由 Akzo Nobel 提供)加入到电泳槽中。因此,加料不是按照本发明的实施例 1-3 中所述进行,在电泳涂漆之前,直接由添加剂(涂料组合物)和铝效果颜料形成糊剂。

[0114] 对比例 8:

[0115] 使用不具有其它涂层的 PCA 9155(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供),一种涂有合成树脂的铝效果颜料,其平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米,为糊剂形式(固体含量为 50 重量%)。不同于本发明的实施例 4-6,直到加入商品阳极电泳漆(由 FreiLacke 提供)之前才将磷酸改性的丙烯酸酯树脂加入到电泳槽中。因此,加料不是按照本发明的实施例 4-6 中所述进行,在电泳涂漆之前,直接由添加剂(涂料组合物)和铝效果颜料形成糊剂。

[0116] 对比例 9:

[0117] 使用不具有其它涂层的 PCA 9155(由 Eckart GmbH & Co. KG 提供),一种涂有合成树脂的铝效果颜料,其平均粒度  $d_{50}$  为 18 微米,为糊剂形式(固体含量为 50 重量%)。

[0118] 在此情况下,不向电泳漆中添加其它添加剂(涂料组合物)。

[0119] 电泳漆的生产及其测试:

[0120] 在所有情况下,将 26 克实施例 1-5 的金属颜料糊剂与在 26 克丁二醇中的 26 克丙烯酸酯树脂(由 Emil Frei GmbH & Co. Lackfabrik-Am Bahnhof 6-D-78 199 Br Ö unlingen 提供)混合。将该颜料糊剂静置过夜。

[0121] 然后在温和搅拌下,使用溶解器盘,在 800rpm 的转速下,将所述颜料糊剂与 230 克预先混合的基于丙烯酸酯和蜜胺的商品阳极电泳漆混合,加入 36 克软化水。

[0122] 在搅拌下,向该分散体中加入在 170 克软化水中的 3.5 克二甲醇胺。再搅拌 10 分钟后,在持续搅拌下加入刚好足够的蒸馏水,以破坏所谓的“水脉(watermountain)”,使得漆具有较薄的稠度(约 620 克软化水)。

[0123] 对根据该配方制备的用于阳极电泳涂漆的电泳漆进行表征,在 DIN 4 粘度杯中测量的在温度为 20°C 时的粘度为 9±1 秒。以电泳漆的总重量为基准计,电泳槽的溶剂含量约为 3.0 重量%。以电泳漆的总重量为基准计,电泳漆的固体含量为 12±0.1 重量%。铝颜料的含量约为 1 重量%。得知在 25°C 时的电泳漆槽的 pH 为 8.2。

[0124] 在导电容器即由导电材料形成并用作电路中阴极的槽中进行电化学沉积方法。待涂布的工件,在本发明的示例性实施方式中为测量值等于  $7.5 \times 15.5$  厘米的金属片,该工件被绕上导线作为阳极,将其三分之二的长度浸入到电泳漆槽中。

[0125] 为了防止沉降和形成死点,以平均约 0.1 米 / 秒的流速使该槽流动。然后,施加 100 伏的电压 120 秒。然后用蒸馏水彻底清洗这样涂布的工件,以除去残余的未凝结树脂。然后工件在空气中干燥 10 分钟。然后在 180°C,对电泳漆进行交联和烘烤 20 分钟。这样得到的漆层厚度为 30±2 微米。

[0126] 依据本发明的实施例 1-6 产生的电泳漆就其中存在的铝效果颜料而言具有极长的贮存寿命和极高的沉积稳定性。该结果在表 1 中清楚地显示。将所述漆在室温下储存,每隔 7 天用于电泳涂漆。在 92 天后,停止这些测试。

[0127] 此外,将本发明的实施例 1-6 的样品在 40°C 储存 30 天。然后将它们加入到电泳漆

中,按照上述方法进行电泳施涂。就所得涂层的光学性质而言,与使用新制样品得到的涂层的光学性质没有明显差别。

[0128] 对本发明的实施例 1-6 和对比例 7-9 还进行放气测试。为此,将 25 克电泳漆在具有双室管附件的气体瓶中在 40℃加热,测量所排出的气体 ( $H_2$ ,由铝颜料与水反应得到) 的量。如果在 30 天后,排出的氢气不超过 20 毫升,则认为通过该测试。

[0129] 测试结果总结在表 I 中。

[0130] 表 1 :阳极电泳漆的行为

[0131]

样品	沉积稳定性(天)	在 30 天后的放气 (毫升, $H_2$ )
实施例 1	> 92 天	5
实施例 2	> 92 天	5
实施例 3	> 92 天	5
实施例 4	> 92 天	4
实施例 5	> 92 天	5
实施例 6	> 92 天	4
对比例 7	< 7 天	5
对比例 8	< 7 天	6
对比例 9	< 7 天	在 13 天后,> 30 毫升

[0132] 即使在室温下储存时间超过 92 天之后,本发明的实施例 1-6 仍然可以得到在涂布的测试片的光学外观方面可重复的结果。涂布的测试片在水性电泳漆中也没有显示明显的放气现象。

[0133] 对比例 7 和 8 的颜料也是放气稳定的,但是实际上却没有显示出沉积稳定性。对比例 9 的铝颜料不具有本发明的涂层,它既不具有放气稳定性,也不具有足够的沉积稳定性。

[0134] 对比例 10(含有金属颜料的粉末漆):

[0135] 将 9 克可商购的用于粉末漆的效果颜料 Spezial PCA 214(由 Eckart GmbH&Co. KG 提供)与 291 克粉末清漆 (AL 96 聚酯 PT 910 体系 (由 Du Pont 提供) 和 0.6 克所谓的“自由流动添加剂”,Acematt OK 412(由 Degussa 提供) 在塑料袋中均质混合。然后将这些物质直接倾倒入结构和形式上类似商品厨房混合器的混合容器 (Thermomix, 由 Vorwerk 提供) 中,然后在中等搅拌速度下,在 25℃混合 4 分钟。该过程相当于粉末涂漆中的“干混方法”。通过常规电晕带电 (corona charging) 技术 (GEMA 静电喷涂枪 PG 1-B) 将这样产生的体系施涂到常规测试金属片 (“Q 板”) 上。在此,用于粉末涂漆技术的施涂条件如下:粉末软管连接:2 巴;吹洗空气连接:1.3 巴,电压:60 千伏;材料流量调节器:约 50%,喷枪

与金属片的距离 : 约 30 厘米。

[0136] 然后在烘箱中烘烤粉末涂漆体系, 使其交联。在 200°C 的温度下烘烤 10 分钟。通过此方法得到的干燥层的厚度为 50–75 微米。

[0137] 对比例 11( 含金属颜料的粉末漆 ) :

[0138] 重复对比例 10, 不同的是使用 Spezial PCA 9155( 由 Eckart GmbH & Co. KG 提供 ) 作为金属效果颜料。

[0139] 将由本发明实施例 1–6 得到的各涂层与用粉末涂漆技术涂布的对比例 10 和 11 的基材进行比较。为了进行对比评价, 使用具有与本发明的实施例 1–6 和对比例 10–10 类似的粒度和颜色性质的铝效果颜料。

[0140] 本发明的实施例 1–6 中得到的涂层令人惊奇地显示出极佳的覆盖力, 在质量上相当于对比例 10 和 11 的粉末漆涂层。

[0141] 通过观察者的视觉印象比较光学性质。令人惊奇的是, 发现实施例 1、2、4 和 5 在亮度和金属效果方面与对比例 10 和 11 中生产的常规粉末漆涂层相比, 没有显示出明显的差别。

[0142] 在评价光学性质时, 参考 DIN 53 230。当检查涂层材料、漆和类似涂层时, 必须经常主观地评价性质和 / 或各种变化。DIN 53 230 说明了对于这类情况的评价方法。DIN 53 230 描述了当不能参考直接测定的测量值时评价测试结果的方式。

[0143] 参考 DIN 53 230 第 2.1 节中解释的“固定等级划分”评价实施例和对比例 1–11。固定等级划分是评价性质强度的等级。其中, 最佳可能值用分数 0 表示, 最差可能值用分数 5 表示, 术语“最差可能值”是指从施涂工程角度来说, 任何偏离该值的变化或劣化都不再有意义。

[0144] 根据 DIN 53230 第 2.1 节确定的颜色和光学性质示于表 2 中。通过多人的主观印象来确定各分数。在所有情况, 人们形成评价的主观印象可以取得一致。

[0145] 表 2 本发明的实施例 1–6 和对比例 7–11 的电泳漆涂层的光学性质的比较

[0146]

样品	平均粒度 $d_{50}$ [ 微米 ]	覆盖能力 [ 分数 ]	亮度 [ 分数 ]	一般视觉印象
本发明的实 施例 1	32	1	1	非常好的金属闪光效果
本发明的实 施例 2	16	0	1	完全金属的, 较弱的闪光效果
本发明的实 施例 3	18	1	1	非常好的金属漂浮效果, 高光 泽, 耐磨损

本发明的实施例 4	32	1	0	非常好的金属闪光效果
本发明的实施例 5	16	0	1	完全金属的,较弱的闪光效果
本发明的实施例 6	18	1	1	非常好的金属漂浮效果,高光泽,耐磨损
对比例 7	16	3	3	由于覆盖力不足,金属效果较弱
对比例 8	16	3	3	由于覆盖能力不足,金属效果较弱
对比例 9	18	5	5	实际上无金属颜料沉积
对比例 10	32	0	1	非常好的金属闪光效果
对比例 11	16	0	0	完全金属的,较弱的闪光效果

[0147] 上述比较表明实施例 1、2、4 和 5 中依据本发明开发的颜料和颜料组合物在光学性质方面与市场上已经很好确立的粉末涂料颜料和用品相当。从实施例 1、2、4 和 5 与对比例 10 和 11 的分数的比较可以清楚地看出它们的光学性质在覆盖力、光泽和金属效果方面几乎完全相同。

[0148] 本发明的实施例 3 和 6 还令人惊奇地表明电泳漆的光学印象让人联想到常规漂浮漆。但是,不同于常规漂浮漆,本发明的涂层令人惊奇的是耐磨的。

[0149] 在涂料组合物在电泳槽生产的最后阶段被直接加入到电泳槽中的对比例 8 和 9 表现出偏离。在对比例 8 和 9 中可以看到覆盖力、光泽以及相关的金属效果明显下降。

[0150] 没有用涂料组合物以任何方式进行过处理的金属颜料(对比例 9)实际上不可能沉积在阳极电泳漆中,尽管该金属颜料具有合成树脂涂层。

[0151] 由上所述得到如下结论:显然必须按同本发明提出的,将涂料组合物(添加剂)直接施涂到颜料上,而不是在之后将涂料组合物加入到漆槽中。据推测,具有亲颜料基团的添加剂能够在颜料表面上形成物理吸附和 / 或化学吸附键合,该键合作用看来似乎在影响颜料的沉积性质中起到决定性的关键作用。