



[12] 发明专利申请公开说明书

C09D 5/44

C09D 3/58

C09D 5/02

C25D 13/10

[11] CN 86 1 08712 A

CN 86 1 08712 A

[43] 公开日 1987年11月25日

(21) 申请号 86 1 08712

(22) 申请日 86.11.29

(30) 优先权

(32) 85.11.29 (33) DE (31) P3542168.1

(71) 申请人 巴斯夫漆及染料公司

地址 联邦德国明斯特

(72) 发明人 埃伯哈德·舒普 罗尔夫·奥斯特洛尔

沃纳·洛赫 克拉斯·阿勒斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

(54) 发明名称 用作阴极电解涂层用的粘合剂

(57) 摘要

用于阴极电涂渍的粘合剂,用酸进行质子化后可被水稀释,基本为下列重量组成的混合物:(A) 50~90%的具有碱性氨基的加聚物/缩聚物,它是由仲胺和聚环氧化合物生成的、仍含有游离环氧基的加合物(a)与一种由不少于4个碳原子的伯二胺和一种或几种不少于6个碳原子的一元/二元羧酸所制得的含有伯氨基团的缩合物(b)反应而制得的;(B) 10~50%的交联剂,它在室温下不与A反应,但在高温下能与A反应,从而产生交联。

01A0004JU / 42-147

1. 一种用于阴极电解涂层的粘合剂，该粘合剂是以带有碱性氮基团和用一种酸通过质子化作用变成可被水稀释的加成聚合物类/缩聚物类，和用于这些加成聚合物类/缩聚物类的一种或多种交联剂为基础的粘合剂，这种混合物的基本组成是：

(A) 由带有碱性氮基团的 50—90% (按重量计) 的加成聚合物/缩聚物，由(a)和(b)反应而获得，

(a) 由仲胺和聚环氧化合物而成的加合物，这种加合物仍然含有游离的环氧基团，

(b) 包含伯氨基团的缩合物，它是由不少于4个碳原子的伯二胺和一种或者多种不少于6个碳原子的一元羧酸和/或二元羧酸而得到，但需缩合物(b)的一个或多个伯氨基团用作加合物(a)中的每个游离的环氧基，

(B) 10—50% 的交联剂(按重量计)，在室温下交联剂不与成分(A)相反应，但是在高温下与成分(A)起反应。

2. 按照权利要求1所说的粘合剂，其中用作制备成分(b)的二元羧酸是二聚的不饱和的 $C_{10} - C_{24}$ 一脂肪酸(二聚脂肪酸)。

3. 按照权利要求1所说的粘合剂，其中用作制备成分(b)的一元羧酸是饱和的或不饱和的 $C_8 - C_{24}$ 一脂肪酸。

4. 按照权利要求1所说的粘合剂，其中含有2—36个碳原子的二烷基胺亦可包含其它的官能团，是作为制备加合物(a)的仲胺。

5. 按照权利要求1所说的粘合剂，其中交联剂(B)是多价封闭的异氰酸酯、氨基塑料树脂、酚醛塑料树脂、甲基化的多氨基多酚及一种可经由酯氨解和/或酯基转移反应而固化的交联剂或者是尿素缩合物。

6. 一种含水的阴极电解涂层液含有 5—30% (按重量计) 的按权利要求 1 所要求的粘合剂。

7. 一种曾涂敷有涂层并使用按照权利要求 1 所要求的粘合剂而得到的制件。

用作阴极电解涂层用的粘合剂

本发明是有关粘合剂，该粘合剂是可以利用一种酸通过质子化作用，变成可以被水稀释的用作涂层材料，同时还可以用作阴极电解涂层加工用的粘合剂。

西德所公开的专利申请 D E - A S 2, 0 5 7, 7 9 9 中描述一种阴极电泳涂装的方法，该方法是由水分散的、离子型的、带正电荷的有机树脂所组成，该有机树脂是由荷正电的含胺的树脂和封闭的多官能基的异氰酸酯所组成。

欧洲专利申请 1 2, 4 6 3 和 4 0, 8 6 7 揭示了经由酯基转移反应而进行交联的热固性涂层材料。所用的这种交联剂含有 β - 羟基酯基团。

西德公开说明书 D E - O S 2, 7 3 7, 3 7 5 揭示了聚环氧化合物树脂与聚胺类的反应产物，该反应是用不少于 2 克分子的单环氧化合物或者每克分子加合物中的一种碳原子数为 8 到 2 4 的单羧酸进行反应，而最好是用单环氧化合物，所用的交联剂是氨基塑料和酚醛塑料。

德国公开说明书 D E - O S 3, 3 1 1, 5 1 4 描述了适于作热固性加工中作为粘合剂成份的尿素缩合物，在该申请的例子中，为了在 1 4 0 °C 这样低的烘烤温度下制备具有相当好的机械性能和防腐性能的阴极电解涂层加工物，而把一种尿素缩合物用来与一种六亚甲基二胺/聚环氧化合物加合物的缩合物及一种二聚脂肪酸一起使用，这种粘合剂的仅有缺点是有轻微的表面粗糙度和在电解涂层液中有小的沉积趋势。

本发明的目的就是要克服上述缺点，同时保持另外良好的特性，

尤其是电解涂层液的PH值大于7这一特点，它能有效地防止装置腐蚀，我们发现，按照本发明所应用的这种新型粘合剂组合物是能够达到这一目的的。

本发明涉及一种阴极电解涂层用的粘合剂，该粘合剂基于加成聚合物类/缩聚物类，是含碱性氮基团和用一种酸通过质子化作用而变成可被水稀释的加成聚合物类/缩聚物类以及用于这些加成聚合物类/缩聚物类的一种或者多种交联剂。这种粘合剂基本上由一个这样的混合物而组成：

(A) 50—90% (按重量计) 的加成聚合物/缩聚物，它带有碱性氮基团，并且可以通过下列反应而获得。

(a) 仲胺和聚环氧化合物的加合物，该加合物仍然包含有游离的环氧化合物基团，和

(b) 一种包含伯氨基团的缩合物，它是由不少于4个碳原子的伯二胺和一种或者多种不少于6个碳原子的一元羧酸和/或二元羧酸而得到，但需缩合物(b)的一个或者多个伯氨基团要用作加合物(a)每一个游离的环氧化合物基团之用。并且

(B) 10%—50% 的交联剂 (以重量计)，在室温下不和成分(A)相反应，但在高温下，则可以以交联形式与成分(A)进行反应。

在粘合剂中用作制备成分(b)所用的羧酸，是优先选用二聚脂肪酸作为二元羧酸和/或用饱和的或不饱和的脂肪酸作为一元羧酸。

成分(a)最好这样配制，即所用的仲胺是一仲二烷基胺，该二烷基胺是包含2到36个碳原子的二烷基胺，还可以包含另外的官能基团。

最好的交联剂 (B) 是多价的封闭的异氰酸酯、氨基塑料树脂或者酚醛塑料树脂、甲基化的多氨基多酚、经由酯氨解和/或酯基转移反应的交联剂以及尿素缩合物。

本发明更进一步涉及新型粘合剂的使用。该粘合剂是使用一种酸通过质子化作用变成可以被水稀释的水分散型的新型粘合剂而被使用。这种水分散型的组份可以包含颜料, 有机溶剂和/或其它助剂用以作为涂层材料。含水的阴极电解涂层液含有 5—30% (按重量计) 的新型粘合剂和一种制件, 该制件经过涂敷并且可以通过使用这种新型粘合剂或涂料并进行烘烤而制备。

有关这种新型粘合剂的组分, 下边将具体地进行描述。

成分 (A) 是一种带有碱性氮基团的加成聚合物/缩聚物, 并且可以通过成分 (a) 和 (b) 互相反应而获得。

成分 (a) 是一种由仲胺和一种聚环氧化合物而成的加合物, 此加合物仍然含有游离的环氧基团。

多羟基苯酚缩水甘油聚醚通常用作制备成分 (a) 的聚环氧化合物。这样的多羟基苯酚的例子有间苯二酚、氢醌、p, p'—二羟基苯基丙烷 (双酚 A)、p, p'—二羟基二苯酮、p, p'—二羟(基)联(二)苯、p, p'—二羟基联(二)苯乙烷、双-(2-羟基萘基)—甲烷、1, 5—二羟亚萘基和酚醛树脂等, 而尤以双酚 A 比较好。此多元苯酚可与表卤代醇尤其是表氯醇进行反应而制备聚环氧化合物。在使用过量的表卤代醇时, 生成低分子量的聚环氧化合物; 而在用少量的表卤代醇或者使用低分子量的聚环氧化合物与多元苯酚进行反应时则获得的是高分子量的聚环氧化合物, 而最好是采用环氧当量为 180—2500 的双酚 A 的二环氧甘油醚类来制备这些新型粘

合剂。

为了制备成分 (a)，可以用聚环氧化合物与仲胺类进行反应。环氧基与氨基的当量数的比率可以在较宽的范围内变化，一般是从 1, 1 : 1 到 10 : 1，推荐采用 1.4 : 1 到 3.3 : 1。这个反应可以在溶剂存在或不存在的条件下进行。其反应温度和反应时间可以在一定的范围内变化。这要取决于所使用的仲胺的类型。例如，其适用的温度为 20—200 °C。为了加快反应，加热此混合物至 50—150 °C 则是有利的。

适于成分 (a) 的仲胺是仲单胺，例如 2 到 36 个碳原子的二烷基胺，象二甲胺、二乙胺，烷基链烷醇胺如甲基乙醇胺、乙基乙醇胺或甲基异丙醇胺和双链烷醇胺象二乙醇胺或二异丙醇胺。所说明的仲单胺还可以包含其它的官能团，只要这些基团不影响仲胺与聚环氧化合物之间的反应即可。所说的仲单胺可以单独使用也可以以混合物的形式来使用，也可以使用仲二胺，其用量较小，以仲胺为基准，用量可在 20 % 的当量范围内。也可以使用伯/仲或二伯二胺。

为了制备成分 (b)，可以用不少于 4 个碳原子的伯二胺与不少于 6 个碳原子的一元羧酸和/或二元羧酸进行缩合。适用的二元胺的例子有 1, 4—二氨基丁烷、1, 5—二氨基戊烷、1, 6—二氨基正己烷和 2—甲基—1, 5—二氨基戊烷。二元胺含有醚基，例如可以用 4, 9—二恶十二烷—1, 12—二胺，和 4, 7, 10—三恶十三烷—1, 13—二胺。

适用的一元羧酸的例子是： α —乙基己酸、异壬酸、辛酸、癸酸、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸和苯甲酸。

适用的二元羧酸的例子是：己二酸、癸二酸、壬烷二羧酸、癸烷

二羧酸、十四(烷)双羧酸; 推荐选用二聚不饱和的 $C_{10}-C_{24}$ 脂肪酸(二聚脂肪酸), 如由 Vnile ver 生产的牌号为 PriPol 1014 的产品。及苯二甲酸及对苯二酸, 还有这些羧酸的混合物。

尽管一元羧酸可以单独使用, 但是如果与二元羧酸同时使用, 一般来讲还是有利的。另一方面, 二元羧酸可以单独使用, 这在许多情况下能制备出极好的粘合剂, 不过, 如果有少量的一元羧酸存在, 则常常很有利。

二元胺与羧酸的反应一般是在 $100^{\circ}-250^{\circ}C$ 的温度下进行, 推荐采用 $150-200^{\circ}C$ 的温度。在缩合反应时, 为了加速脱水, 可以加入合适的溶剂作为夹带剂, 如甲苯或者二甲苯。羧酸也可以以它们的酯的形式来使用, 在这种情况下进行缩合反应时, 则不是水而是乙醇被消除掉。可以使用脂肪。例如用脂肪酸的甘油酯来代替脂肪酸。为了制备成分(b), 伯二胺和羧酸应按 NH_2 与 $COOH$ 当量值之比为 $2:1$ 到 $10:1$ 的范围来选用, 推荐使用 $2.5:1$ 到 $5:1$ 的范围。事实上, 所赖以使用的当量数的比例并不受产品中所含有的大量或者少量游离二胺的影响, 在很多情况下, 有游离的二胺存在倒正是我们所希望的。

成分(a)和成分(b)的相互反应, 以这样的比例进行, 就是让缩合物(b)中一个或多个伯胺基团与加合物中游离的环氧化合物基团进行反应。为了限制分子量, 在多数情况下, 相对于加合物(a)的每一个游离的环氧基团使用多于一个的伯氨基的基团, 例如: 可以用 1.05 至 1.5 的伯氨基团, 这种过量取决于成分(A)所希望的分子量的大小, 其值大约在 $500-10,000$ 之间, 推荐采用 $1,500-5,000$ 的数值。当缩合物(b)中使用了具有伯氨

基团同时又含有大量的一元羧酸时，该过量的伯氨基团超过了环氧化合物基团，则肯定选择的分子量要小于缩合物中含有唯一的起支配作用的二元羧酸的情况。

成分 (a) 和 (b) 的反应可以在室温下进行，为了加速反应进行，选用 150°C 左右的比较高的温度是有利的。最好加热到 120°C 。一般，在温度为 70° — 90°C 时，其反应时间有二小时就足够了。

合适的成分 (B) 基本上作为阴极电解涂层加工用的交联剂。

适用的交联剂 (B) 的例子有氨基塑料树脂，诸如尿素/甲醛树脂、密胺树脂或者苯并胍胺树脂、封闭的异氰酸酯交联剂，可以通过酯氨解和酯基转移而固化以及在每一分子中平均可含有不少于二个活性酯基团的交联剂，例如 β -羟基烷基酯交联剂 (按照欧洲专利 40,867)，烷酯基甲基酯交联剂 (按照西德专利申请 P 3 2 3 3 1 3 9 . 8) 和尿素缩合物 (如已经介绍的西德公开说明书 DE—OS 3, 311, 514)。

成分 (A) 和成分 (B) 的比例取决于在二种组分中基团能交联的类型和数量。一般 A 和 B 的比例为 1 : 1 至 9 : 1，推荐采用 1 : 1 至 5 : 1，特别优选的是 1 . 5 : 1 至 4 : 1。

为了制备涂层材料，其它材料，如颜料、助剂、溶剂和固化催化剂，这些组份可以被加入到粘合剂中。

用这种方法制备的涂层材料能运用于这样一些基质物上，如木头、玻璃、塑料或金属，而且使用方法很方便，如喷涂、浸渍、浇铸或刮涂。

涂层的固化取决于交联剂的类型，在 80 — 220°C 温度时，时间为从 40 分钟到 3 分钟。

在用酸经过质子化作用之后，此新型粘合剂可以被水稀释，它不

仅可以运用于常规的使用而且还可以用于阴极电解涂层。这种方法能用来涂敷导电性的材料，如金属制件或黄铜板、铜、锌、铝、铁或钢，这些材料可以进行或不进行化学预处理。这种化学预处理例如可以是磷化处理。

粘合剂可以用无机酸或者有机酸进行质子化处理。甲酸、乙酸、丙酸、乳酸和磷酸都适用于这种质子化作用。

对于阴极电解涂层、电解涂层液的固体含量一般使用 5—45% (按重量计)，推荐采用 10—30% (按重量计)。在 15—40℃ 的温度时，该沉积发生的时间为 30—360 秒。

电解涂层液体的 PH 值一般采用 4.5—9.0，推荐采用 5.0—8.0，而优先采用 6.8—8.0。沉积电压处于 50—500 伏。把要涂敷的制件作为阴极，并且在高于 90℃ 的情况下烘烤所沉积的涂膜。

成分 (A) 的制备

首先制备缩合物 (b₁)。为此，把 5,800 克六亚甲基二胺，7,250 克二聚脂肪酸 (Unichema 厂家生产的牌号为 PriPol 1014) 和 1400 克亚麻子油脂肪酸放入实验锅里，并缓慢加热到 195℃，在此反应过程中有 540 克水蒸馏出来。此混合物被冷却到 100℃，而后，加入 5961 克甲苯使其含固量为 70% (按重量计)，该生成物的胺值为 197 (毫克 KOH/克)

在第二个容器中，首先制备仲胺和聚环氧化合物的加合物 (a₁)。为此，具有当量为 485 的表氯醇 (由厂家 Shell 生产，牌号为 Epikote 1001) 和以双酚 A 为基础的 10 当量的二环氧甘油醚，把这两种组分溶解到混合溶剂中，该混合溶剂是由 1039

克甲苯和1039克异丁醇所组成。然后进行加热。把所得到的浓度为70%的溶液(按重量计)冷却到60℃,再加入300.4克的甲基乙醇胺和128克异丁醇,在5分钟内把温度提高到78℃。然后加入1850克缩合物(b_1),把此混合物加热至80℃,在此温度下保持2小时,用埃普雷切特板—锥粘度计在75℃测得其生成物的粘度为2300毫帕($\text{mPa}\cdot\text{s}$)

(成分 A_2)

除了加入1450克二聚脂肪酸(Prisol 1014)来代替1400克亚麻子油脂肪酸外,本方法按制备成分(b_1)的方法来进行,所生成的产物(b_2)具有胺值为190,固体含量为70%(按重量计),游离的六亚甲基二胺是作为固体来计算。

在另外的容器中,置入1589克的由双酚A和表氯醇所制备的具有环氧当量为535的二环氧甘油醚,将其溶入731.3克异丁醇中。在60℃加入117.4克乙基乙醇胺,用开始冷却而随后加热的方式使温度保持在70℃历时45分钟。生成物在下文中被称为加合物(a_2)。在另外一个容器中先放入312.4克酰氨基胺(b_2)并加热至80℃,在30秒钟内加入1108克的(a_2),将此混合物在80℃保持2小时。该生成物的固体含量为70%(按重量计),在75℃用板—锥粘度计($\text{plate and cone viscometer}$)测定其粘度为3,400毫帕($\text{mpa}\cdot\text{s}$)

成分(A_3)

首先,二胺和羧酸缩合物的制备与上述所说的成分(A_1)的方法相同,只是用2—甲基—1,5亚戊基—1,5—二胺来代替六亚甲基二胺。其生成物(b_3)具有胺值195(毫克 $\text{KOH}/\text{克}$)。

在另外的容器中，由双酚 A 和表氯醇 (Shell 厂家生产的牌号为 Epikote 1001) 溶解在 367 克异丁醇中，得到 723 克二环氧甘油醚，在 70℃ 加入 63 克二乙醇胺。用开始冷却然后加热的方式使温度保持在 70℃ 历时 90 分钟。把 282.7 克缩合物 (b₃) 先加入到玻璃烧瓶中，在 5 分钟的时间内在 80℃ 加入上述加合物，该温度是通过外部冷却的方式而保持在 80℃ 的，很快的加入之后，当放热完成后，为使温度保持在 80℃，有必要予以加热，在 80℃ 保温达 2 小时后，该生成物在 100℃ 测定的粘度为 88.0 毫帕 (mpa·s)

成分 (A₄)：

在玻璃容器中，把 737.6 克以双酚 A 为主的，其环氧当量为 189 的芳香环氧树脂 (由 ciba-Geigy 厂家生产的牌号为 Araldite Gy 2600) 和 178 克双酚 A 以及 0.24 克三苯磷，在搅拌下加热至 130℃，并且保持在这一温度达三小时。冷却之后，将此混合物用 196.2 克异丁醇和 196.2 克甲苯稀释，该溶液的环氧值为 0.181 (环氧当量/100 克)。将 71.1 克甲基乙醇胺 23.7 克水所组成的混合物在 65℃ 加入上述溶液中，在 5 分钟内，将温度提高到 85℃，然后很快加入 443.5 克缩合物 (b₁)，并在温度为 80℃ 下保持两小时。

成分 (B) 的制备：

成分 (B₁)

把 504 克三聚的 1,6-亚己基二异氰酸酯溶于 382 克甲基异丁基酮中，在 70℃ 一滴滴地加入二丁胺，让其冷却，继续搅拌至异氰酸酯的值近于零为止。该生成物有 70% 的固体含量 (按

重量计)。

成分 (B₂) :

先加入 67 克三甲醇丙烷, 550.8 克尿素和 2332 克二一正一丁胺, 在氮气下其内部压力为 4 巴, 在搅拌下使其温度上升至 140 °C, 并且其内压仍然保持稳定在 4 巴, 大约半小时之后, 使其内部温度上升到 165 °C, 在 1 小时之内, 强制注入 522 克六亚甲基二胺于带氮气的锅中, 加完之后, 混合物被加热至 210 °C, 内部压力仍然保持在 4 巴。在全部反应时间为八小时之后, 将混合物冷却至 190 °C, 压力下降, 多余的二一正一丁胺被蒸馏掉。从而把混合物冷却到 100 °C, 并用甲基异丁基酮稀释成淡黄色的液体, 其固体含量为 80 % (按重量计)

成分 (B₃) :

由欧洲专利 40,860 例 11 d 来制取聚酯, 所说的聚酯经由酯基转移反应而交联。

例 1—例 6

分散体的制备:

将成份 (A) 和 (B) 按规定的比例混合, 加入 10 % 浓度的乙酸 (按重量计), 一边搅拌, 一边缓慢地加入水, 由此制得了分散体。

分散体实例	成分(A)	成分(B)	10% 醋酸 (重量百分浓度)	水
1	695 克(A ₁)	260 克(B ₂)	160 克	3132 克
2	695 克(A ₁)	298 克(B ₁)	160 克	3083 克
3	695 克(A ₂)	260 克(B ₂)	160 克	3121 克
4 *	695 克(A ₃)	208 克(B ₃)	160 克	3153 克
5	695 克(A ₃)	260 克(B ₂)	160 克	3121 克
6	695 克(A ₄)	260 克(B ₂)	160 克	3121 克

* 加入水之前，先加入 15 克辛酸铅（按重量计铅为 24%）

颜料膏：

将 168.7 克丁基乙二醇，600 克水和 16.5 克乙酸加入到 525.8 克的成分（A₁）中。再加入 800 克二氧化钛，11 克碳黑和 50 克碱性硅酸铅，再把此混合物在球磨机上磨碎至颗粒尺寸小于 9 微米的特定尺寸。

加入水，使其含固量为 49%（按重量计）

电解涂层液：

将 764 克颜料膏加入到被搅拌的每一种分散体中，液体在 28℃ 下搅拌 120 小时，在 120 秒内，在所说的电压下，涂层薄膜被沉积到作为阴极的磷酸锌的试验钢板上，然后，将此涂膜在 170℃ 烘烤 20 分钟，下表显示了这些试验结果：

涂层厚度为 17 μm 的涂层试验结果

例	PH	电压	根据 Ford (cm) 冲孟试验 *2 的泳透力	(cupping) (Nm)	按照 ASTM, 在裂化渗透作用下的盐雾试验	涂层表面 *1
1	7.6	300 伏	22.0	18.08	500 小时后 0.1 mm	1
2	7.6	300 伏	21.0	18.08	500 小时后 0.2 mm	1
3	7.55	310 伏	22.0	18.08	500 小时后 0.2 mm	2
4	7.2	320 伏	20.5	18.08	500 小时后 0.3 mm	2 (发暗)
5	7.3	300 伏	20.5	18.08	500 小时后 0.1 mm	1-2
6	7.8	320 伏	24.0	18.08	500 小时后 0.1 mm	1

*1) 表中列入的等级从 1 (很好) 至 6 (不当)

*2) 按照美国材料试验学会 D 2794 用加德纳 (Gardner) 心轴冲击试验机测量