



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105899627 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201380081779.8

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22)申请日 2013.12.20

代理人 于辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.20

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/077686 2013.12.20

G09D 17/00(2006.01)

G09D 5/44(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/090444 DE 2015.06.25

(71)申请人 巴斯夫涂料有限公司  
地址 德国明斯特  
申请人 汉高股份有限及两合公司

(72)发明人 K·马尔库 A·尼格迈尔  
S·霍尔特舒尔特 J·默比乌斯

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

包含颜料和填料的配制物

(57)摘要

本发明涉及包含颜料和/或填料的配制物，其包含选自颜料和填料的一种或多种固体，以及具有下式的乳化剂(EQ)： $R^1-N^{\oplus}(R^2)(R^3)(R^4)X^{\ominus}$  (EQ)，其中： $R^1$ 是具有15~40个碳原子的基团，其包含至少一个芳香族基团和至少一个脂肪族基团， $R^1$ 包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基中的至少一个官能团且/或 $R^1$ 包含至少一个碳碳多重键； $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地为相同或不同的具有1~14个碳原子的脂肪族基团；且 $X^{\ominus}$ 为有机酸或无机酸HX的酸根阴离子。本发明还涉及包含所述配制物的涂布组合物，涉及所述配制物用于制备电泳涂料的用途，还涉及涂布有所述涂布组合物的导电基材。

1. 包含颜料和/或填料的配制物,其包含选自颜料和填料的一种或多种固体,以及具有下式的乳化剂(EQ):



其中:

$R^1$ 是具有15~40个碳原子的基团,其包含至少一个芳香族基团和至少一个脂肪族基团, $R^1$ 包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团且/或 $R^1$ 包含至少一个碳碳多重键;

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地为相同或不同的具有1~14个碳原子的脂肪族基团;且

$X^{\ominus}$ 表示有机酸或无机酸HX的酸根阴离子。

2. 如权利要求1所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述基团 $R^1$ 具有结构 $Gr_{arom}-Gr_{ali1}-Gr_{ali2}$ ,其中, $Gr_{arom}$ 表示芳香族基团, $Gr_{ali1}$ 表示第一脂肪族基团,且 $Gr_{ali2}$ 表示第二脂肪族基团。

3. 如权利要求2所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述基团 $R^1$ 在所述脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 中具有至少一个碳碳多重键。

4. 如权利要求2或3所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述基团 $R^1$ 在所述脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 中具有选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团。

5. 如权利要求4所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述基团 $R^1$ 在所述脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 中具有选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团,所述至少一个官能团位于权利要求1中所述的乳化剂(EQ)的通式中的氮原子的 $\beta$ 位。

6. 如权利要求2~5中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中:

$Gr_{ali1}$ 是线性的、未被取代的且不含杂原子的,并具有1~3个双键;

$Gr_{arom}$ 是亚苯基或亚萘基;且

$Gr_{ali2}$ 是线性的,在位于所述乳化剂(EQ)的通式中的氮原子的 $\beta$ 位上带有羟基,并且额外地以醚基的形式包含O作为杂原子。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述基团 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的至少两个带有选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的官能团。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,除了羟基、巯基以及伯氨基和仲氨基之外,所述基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和/或 $R^4$ 还带有选自醚基、酯基和酰胺基的至少一个其它官能团。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中, $X^{\ominus}$ 是酸HX的酸根阴离子,所述酸HX选自非羟基官能团羧酸和单羟基官能团羧酸。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,使用不同乳化剂(EQ)的混合物,其中多于50摩尔%的基团 $R^1$ 包含碳碳多重键。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其包含选自聚合产物、缩聚产物和/或加聚产物的聚合物。

12. 如权利要求11所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中,所述聚合物是环氧-胺加合物或丙烯酸树脂。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物,其中包含选自封

端多异氰酸酯、氨基树脂和三(烷氧基羰基氨基)三嗪的交联剂。

14. 含水制剂,其包含权利要求1~13中任一项所述的包含颜料和/或填料的配制物。

15. 如权利要求14所述的含水制剂,其包含可热固化或可通过暴露于辐射而固化的至少一种树脂体系。

16. 如权利要求15所述的含水制剂,其中涉及阴极沉积性电泳涂料组合物。

17. 如权利要求16所述的含水制剂,其包含交联催化剂。

18. 如权利要求14~17中任一项所述的含水制剂,其中,相对于整个制剂,所述含水制剂包含至少30ppm的溶解形式的铋。

19. 权利要求14~18中任一项所述的含水制剂用于阴极电泳涂布金属基材的用途。

20. 如权利要求19所述的用途,其中,所述金属基材是铝基材。

21. 用于阴极电泳涂布导电基材的方法,其中,使用权利要求14~18中任一项所述的含水组合物作为电泳涂料。

22. 如权利要求21所述的方法,其中,所述电泳涂料分两个阶段沉积,在第一阶段中施加10~50V的电压,且在第二阶段中施加50~400V的电压,前提条件是在第二阶段中的电压比在第一阶段中施加的电压高至少10V并且所述电压在两个阶段中均在相关范围中保持至少10秒。

23. 导电基材,其经根据权利要求21或22所述的方法涂布。

24. 如权利要求23所述的导电基材,其中涉及金属基材。

25. 如权利要求24所述的导电基材,其中所述金属基材是铝基材。

26. 如权利要求23~25中任一项所述的导电基材,其中涂层为经硬化的。

27. 如权利要求23~26中任一项所述的导电基材,其中涉及汽车车身或其部件。

28. 具有下式的乳化剂(EQ)用于制备包含颜料和/或填料的配制物的用途:



其中:

$R^1$ 是具有15~40个碳原子的基团,其包含至少一个芳香族基团和至少一个脂肪族基团, $R^1$ 包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基中的至少一个官能团且/或 $R^1$ 包含至少一个碳碳多重键;

$R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地为相同或不同的具有1~14个碳原子的脂肪族基团;且

$X^{\ominus}$ 表示有机酸或无机酸HX的酸根阴离子。

## 包含颜料和填料的配制物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用特殊乳化剂的包含颜料和/或填料的配制物(formulation)。本发明还涉及可通过所述方法获得的配制物及其用途。

### 背景技术

[0002] 在涂布剂制备中常见的是使用所谓的颜料浆或填料浆(其包含以高浓度预分散的颜料)制备着色的且/或含填料的漆(lacquer)体系。此处的预分散通常使用高分子粘合剂进行,所述高分子粘合剂一方面用来润湿所述颜料的表面,并且必须具有与其中稍后使用所述浆料的漆体系的有利的相容性。理想的是,用来制备颜料和/或填料制剂(preparation)的粘合剂对应于或包含其中使用所述粘合剂的漆体系的主粘合剂。

[0003] 然而,在很多情况下,着色的且/或含填料的漆体系的主粘合剂并不适合于使颜料和/或填料有效地解聚集并防止再聚集。在所述情况下,建议在制备颜料和/或填料制剂时使用所谓的研磨树脂。例如,在制备电泳涂料时常常用作主粘合剂的胺-改性芳香族环氧树脂较不适合——就其润湿性而言——于润湿颜料和/或填料表面。通常,因此在这里使用特殊的研磨树脂。尽管这些物质也可通过使用胺来修饰环氧化合物而获得,但是必要的是引入能够与颜料和/或填料表面发生特定有利的相互作用的分子构造单元。

[0004] 在阴极沉积性电泳涂料中,通常使用基于环氧树脂的含水分散体作为主粘合剂。然而,在一些情况下,还可以使用胺官能化的丙烯酸酯树脂。

[0005] 例如,作为实例,WO 82/00148公开了使用可阳离子调节的乳化剂制备阴极沉积性初级分散体(primary dispersion)。所述乳化剂可以带有反应性基团,通过所述反应性基团可将所述乳化剂在交联反应中并入高分子树脂体系中。明确引述的乳化剂实例为脂肪单胺或二胺的乙酸盐,例如伯牛脂胺(primary tallow amine)和伯油胺,或牛脂胺和油胺的乙酸盐。牛脂胺和油胺包含具有至少一个碳碳双键的烃链。还可以使用高分子乳化剂,例如,已经与二乙醇胺反应并用乙酸进行了阳离子调节的环氧酚醛加合物。WO 82/00148的一些实施方案使用Ethoduomeen™ T13作为助乳化剂,所述Ethoduomeen™ T13包含具有不饱和和烷基基团(moiety)的叔胺。制造商Akzo Nobel指出,其包含N',N',N-三-(2-羟基乙基)-N-牛脂基-1,3-二氨基丙烷。WO 82/00148教导了经阳离子调节的乳化剂是该树脂体系中仅有的阳离子组分。WO 82/00148的初级分散体也被称作“微乳液”。

[0006] 微乳液是水、油相和一种或多种表面活性物质的分散体,其中经分散的颗粒的平均粒径为5~500nm,优选为25~500nm,特别优选为50~500nm。微乳液被认为是亚稳态的(参见Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers,Editoren.P.A.Lovell和Mohamed S.El-Aasser,John Wiley and Sons,Chichester,New York,Weinheim,1997,第700页以后;Mohamed S.El-Aasser,Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology,30th Annual Short Course,第3卷,六月7-11日,1999,Emulsion Polymers Institute,Lehigh University,Bethlehem,Pennsylvania,美国)。所谓的微乳液在本领域中广泛用于例如洗涤剂、化妆品或个人护理品中,以及涂布剂组合物如电泳涂料中。

[0007] 借助于微乳液聚合的含水初级分散体的制备公开于例如国际专利申请WO 82/00148和WO 98/02466中,或德国专利申请DE 196 28 143 A1和DE 196 28 142 A2中。该已知方法使得单体在不同的低分子、低聚或高分子疏水性物质共稳定剂的存在下进行共聚(参见DE 196 28 142 A2)。另外,可将在水中溶解性较差的疏水性有机助剂(例如增塑剂)加入微乳液的单体液滴中,就如可将成膜助剂例如聚结剂或其它所述有机添加剂加入微乳液的单体液滴中(参见DE 196 28 143 A1)。例如,WO 82/00148描述了使用乳化剂(emulator)来使其中所公开的乳液稳定。

[0008] 在Grabs和Schmidt-Naake的研究(Macromol. Symp. 2009, 275-276, S133-141)中,原位制备并聚合由甲基丙烯酸2-氨基乙基酯盐酸盐和苯乙烯、丙烯酸丁酯和/或甲基丙烯酸丁酯制成的微乳液,其中存在由于甲基丙烯酸氨基乙酯单体的正电荷而带有正表面电荷且由此在分散体中稳定的树脂颗粒。饱和的十六烷基三甲基溴化铵具有季N原子并因此带有永久性正电荷,其可以用作分散体的制备中的阳离子助乳化剂。正电荷在两种情况下均由卤阴离子补偿。

## 发明内容

[0009] 本发明提出了下述问题:提供能够用各种研磨树脂制备的包含颜料和/或填料的配制物。可根据本发明获得的包含颜料和/或填料的配制物旨在能够用于含水涂布剂组合物中,所述含水涂布剂组合物将具有长期稳定性的改善。由此制得的含水涂布剂还旨在具有更好的成膜性,以比先前可能的应用性更为广泛。

[0010] 本发明还提出了下述问题:提供包含本发明的含颜料和/或填料的配制物的含水制剂,所述含水制剂可以特别用作电泳涂布领域中的涂布剂,从而改善电泳涂料的成膜,并实现针对金属基材——特别是铝基材——的增强的防腐。

[0011] 本发明的问题通过提供下述包含颜料和/或填料的配制物而解决,所述配制物包含选自颜料和填料的一种或多种固体,以及具有下式的乳化剂(EQ):



[0013] 其中:

[0014]  $R^1$ 是具有15~40个碳原子的基团,其包含至少一个芳香族基团和至少一个脂肪族基团, $R^1$ 包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团,且/或 $R^1$ 包含至少一个碳碳多重键;

[0015]  $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地为相同或不同的具有1~14个碳原子的脂肪族基团;且 $X^{\ominus}$ 表示有机酸或无机酸HX的酸根阴离子。

[0016] 本发明意义上的包含颜料和/或填料的配制物通常在文献中也称为颜料制剂、颜料浆或研磨材料(ground material)。

[0017] 考虑到现有技术,令人惊奇且本领域技术人员无法预期的是,本发明所提出的问题可以通过本发明的包含颜料和/或填料的配制物得到解决。特别令人惊奇的是,根据本发明使用的乳化剂(EQ)为包含颜料和/或填料的配制物和可由其制得的含水制剂的性质改善的最重要原因。

## 具体实施方式

[0018] 乳化剂(EQ)

[0019] 本文所用的乳化剂(EQ)具有以下通式:

[0020]  $R^1-N^{\oplus}(R^2)(R^3)(R^4)X^{\ominus}$  (EQ),

[0021] 其中:

[0022]  $R^1$ 是具有15~40个碳原子的基团,其包含至少一个芳香族基团和至少一个脂肪族基团, $R^1$ 包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团,且/或 $R^1$ 包含至少一个碳碳多重键;

[0023]  $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地为相同或不同的具有1~14个碳原子的脂肪族基团;且

[0024]  $X^{\ominus}$ 表示有机酸或无机酸HX的酸根阴离子。

[0025] 碳碳多重键在本文中应理解为碳碳双键或碳碳三键。优选的是,碳碳多重键是指碳碳双键。

[0026] 优选的是,基团 $R^1$ 具有芳香族基团 $Gr_{arom}$ 以及与 $Gr_{arom}$ 键合的两个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 和 $Gr_{ali2}$ 。特别优选的是,基团 $R^1$ 具有结构 $Gr_{ali1}-Gr_{arom}-Gr_{ali2}$ 。

[0027] 优选的是,基团 $R^1$ 在至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 中具有至少一个碳碳多重键,特别优选的是至少一个碳碳双键。碳碳多重键——特别是碳碳双键——的存在对使用该乳化剂制得的分散体和涂布剂的剪切稳定性具有积极作用。特别是,可以防止或减少分散体和涂布剂组合中乳化剂的不想要的迁移。特别优选的是,基团 $R^1$ 在至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 中包含1~3个碳碳双键。

[0028] 非常特别优选的是,基团 $R^1$ 在至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 中包含至少一个碳碳多重键,特别是至少一个碳碳双键,优选1~3个碳碳双键;并且所述基团 $R^1$ 另外在与前述脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 不同的第二脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 中包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团。羟基、巯基和伯氨基或仲氨基赋予乳化剂以针对漆中常见的交联剂(例如,封端或非封端的多异氰酸酯)、不同于上述交联剂的氨基树脂(例如,三聚氰胺-甲醛树脂、三(烷氧基羰基氨基)三嗪)或甚至包含环氧基的树脂的反应性。由此可将包含带有羟基、巯基以及/或者伯氨基或仲氨基的所述乳化剂的分散体在借助于本发明的配制物制得的涂布剂的固化过程中以化学的方式加入到该涂布剂中,由此可以防止或减少乳化剂的不想要的迁移。

[0029] 基团 $R^1$ 中带有至少一个碳碳双键的至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 可以是线性的或支化的,但优选为线性的。基团 $R^1$ 中的至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali1}$ 还可以为被取代的或未取代的,但优选为未取代的。另外,该脂肪族基团可以包含选自O、S和N的杂原子,但优选为不含杂原子的。基团 $R^1$ 中的该脂肪族基团因此特别优选是线性的、未被取代的并不含杂原子的,并包含1~3个双键。优选的是,基团 $Gr_{ali1}$ 包含8~30个、特别优选为10~22个且非常特别优选为12~18个碳原子,例如包含15个碳原子。

[0030] 基团 $R^1$ 中带有选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团——其中特别优选的是OH基团——的与 $Gr_{ali1}$ 不同的至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 可以是线性的或支化的,但优选为线性的。基团 $R^1$ 中的至少一个脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 还可以为被取代的或未取代的,但优选为未取代的。另外,该脂肪族基团可以包含选自O、S和N的杂原子,其中优选的是O。脂肪族基团 $Gr_{ali2}$ 优选直接键合至在乳化剂(EQ)的上述通式中出现的氮原子上。此处提及的任何“本发明的乳化剂(EQ)的通式中的氮原子”均是指与基团 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 键合的带正电荷的

氮。优选的是,所述选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的至少一个官能团位于乳化剂(EQ)的上述通式的氮原子的 $\beta$ 位。本发明的乳化剂(EQ)的特殊优势在于,本发明的乳化剂的通式中的氮原子的永久性(permanent)正电荷。结果,永久性正电荷使其可以进一步提高本发明的所述包含颜料和/或填料的配制物或者由其制得的涂布剂组合物的分散稳定性和储存稳定性,并防止发生经胺催化的反应。

[0031] 其中羟基、巯基或伯氨基或仲氨基位于上述通式的乳化剂(EQ)的氮原子的 $\beta$ 位的所述乳化剂(EQ)的另一优势在于与金属离子形成螯合物的可能性,这在本发明的包含颜料和/或填料的配制物专门用于其中金属离子要沉积出来的涂布剂组合物时是有利的。相应螯合的金属离子提供了改善的沉积,并能够增强所述涂料的防腐效果。非常特别优选的是,羟基位于所述氮原子的 $\beta$ 位。优选的是,基团 $Gr_{ali2}$ 包含2~10个、特别优选2~8个、并且非常特别优选2~6个碳原子,例如包含2或3个碳原子。

[0032] 基团 $R^1$ 中的芳香族基团 $Gr_{arom}$ 优选为亚苯基或亚萘基,优选为亚苯基。芳香族基团 $Gr_{arom}$ 3以为被取代的或未被取代的,但优选为未取代的。芳香族基团 $Gr_{arom}$ 可以包含选自O、S和N的杂原子,但优选为不含杂原子的。优选的是,基团 $Gr_{arom}$ 包含6~15个、特别优选6~12个、并且非常特别优选6~10个碳原子,例如包含6个碳原子。

[0033] 特别优选的是下式的基团( $R^1$ -):

[0034]  $Gr_{ali1}-Gr_{arom}-Gr_{ali2}$ -

[0035] 其中,

[0036]  $Gr_{ali1}$ 是线性的、未被取代的且不含杂原子的,并具有1~3个、优选1或2个双键;

[0037]  $Gr_{arom}$ 是亚苯基或亚萘基;且

[0038]  $Gr_{ali2}$ 是线性的,带有羟基,其优选位于所述乳化剂(EQ)的通式中氮原子的 $\beta$ 位;并且额外地以醚基的形式包含O作为杂原子,其中优选的是

[0039] 在其中 $Gr_{arom}$ 为亚苯基的情况下,基团 $Gr_{ali1}$ 和 $Gr_{ali2}$ 与亚苯基在间位上彼此键合。

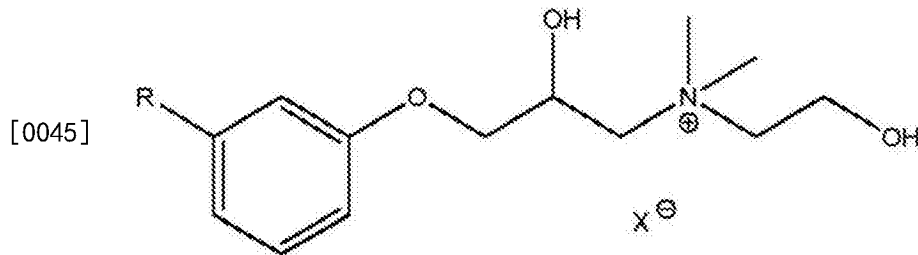
[0040] 基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 彼此独立地表示相同或不同的具有1~14个、优选为2~10个、特别优选为2~8个碳原子的脂肪族基团。如果 $R^1$ 不包含选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的官能团,则特别有利的是,基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的至少一个带有所述官能团。非常特别优选的是,基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的至少两个带有选自羟基、巯基和伯氨基或仲氨基的官能团。其中,羟基是非常特别优选的。特别优选的是,所述官能团位于基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的末端,但在基团 $R^1$ 中并不位于末端。

[0041] 那么基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是线性的或支化的,但优选是线性的。 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以带有碳碳多重键,但优选是饱和的。

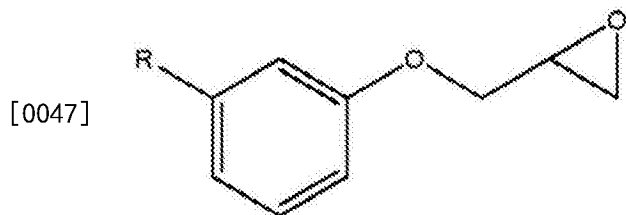
[0042] 优选的是,除了上述羟基、巯基以及伯氨基和仲氨基之外,脂肪族基团 $R^2$ 、 $R^3$ 和/或 $R^4$ 还包含至少一个其它的——优选仅有一个其它的——选自醚基、酯基和酰胺基的官能团。醚氧、—O—C(=O)基的—O—和酰胺基的酰胺氮优选位于乳化剂(EQ)的通式的氮原子的 $\beta$ 位。

[0043] 在乳化剂(EQ)中,阴离子 $X^\ominus$ 是有机酸或无机酸HX——优选不包括卤化物——的酸根阴离子。特别优选的是,这是指一元羧酸的阴离子,例如在对阴极电泳涂料树脂进行的中和中所用的一元羧酸。合适的一元羧酸的阴离子优选为具有1~10个碳原子的那些,例如,甲酸根、乙酸根或乳酸根。特别优选的是, $X^\ominus$ 表示羟基羧酸的阴离子,特别是乳酸根。

[0044] 在本发明特别优选的实施方案中,乳化剂(EQ)是指例如下式表示的物质:



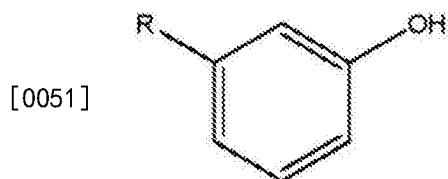
[0046] 其中,R表示C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>,且X<sup>-</sup>表示乳酸根或其它有机酸的阴离子,且其中n可以=0~3,即基团R可以具有0~3个碳碳双键。该化合物例如可通过将N,N-二甲基乙醇胺乳酸盐添加到下式的腰果酚缩水甘油醚中并由此打开环氧乙烷环而得到:



[0048] 其中,R表示C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>,且n=0~3。

[0049] 从腰果酚缩水甘油醚开始,可以例如通过将通式HN<sup>+</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)(X<sup>-</sup>)的铵盐添加至环氧乙烷环来制备各种本发明优选的乳化剂。本文中,基团R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和X<sup>-</sup>具有如上所详细说明的含义。

[0050] 用于制备腰果酚缩水甘油醚的起始材料是天然存在的物质腰果酚,其具有下式:



[0052] 其中,R为C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>且n=0~3。由天然产物的化学、特别是天然存在的油脂及其衍生产物的化学可知,这些物质通常以具有不同数目的碳碳双键的个体化合物的混合物的形式存在。天然产物腰果酚是一种所述混合物,其中个体组分在R链中的双键数目不同。最常见的个体组分包含0~3个双键。为了制备腰果酚缩水甘油醚,例如使腰果酚与环氧氯丙烷反应。

[0053] 对于本发明的包含颜料和/或填料的配制物的所有实施方案而言,可以不仅使用一种乳化剂(EQ)还甚至使用多种乳化剂(EQ)的混合物。其中,特别优选的是下述那些混合物,其中一部分乳化剂在基团R<sup>1</sup>中带有碳碳多重键,而另一部分乳化剂在基团R<sup>1</sup>中不含碳碳多重键。当使用多种乳化剂(EQ)的乳化剂混合物时,优选多于50摩尔%、特别优选多于70摩尔%的基团R<sup>1</sup>包含碳碳多重键,其中碳碳双键是特别优选的。对于上述腰果酚衍生物而言,这意味着在基团R=C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub>中,优选多于50摩尔%、特别优选多于70摩尔%的基团R中n=1~3,而剩余的基团R中n=0。然而,还可以使用仅由其中n=1~3的那些乳化剂(EQ)构成的乳化剂混合物,或由其中n=0的那些乳化剂(EQ)构成的乳化剂混合物。

[0054] 在根据本发明使用的包含颜料和/或填料的配制物中,各自基于1L包含颜料和/或填料的配制物的重量,乳化剂(EQ)的量优选为0.5重量%~15.0重量%,特别优选为1.0重



量%~10.0重量%,非常特别优选为2.0重量%~8.0重量%。

#### [0055] 颜料和填料

[0056] 原则上,可使用所有无机和有机颜料和填料作为颜料和填料。通常,根据包含颜料和/或填料的配制物的预定目的来选择颜料和填料。如果该配制物用于例如已知具有酸性pH值的阴极电泳涂料的染色,则例如白垩颜料或白垩填料(碳酸钙)不适合用于该配制物,因为这些颜料或填料将完全溶解在酸性介质中。然而,如果例如具有催化活性的金属离子是缓慢且逐渐释放的,则颜料在随后的涂布剂中的部分溶解可能甚至是想要的。

[0057] 典型的无机颜料为:氧化物和氧化物-氢氧化物颜料,例如,二氧化钛、氧化锌、氧化铁和氧化铬;氧化物混合相颜料,例如,铋-钼-钒氧化物黄、铬钛黄、尖晶石蓝、铁锰棕、锌铁棕、铁锰黑和尖晶石黑;硫化物和硫化物-硒化物颜料,例如,硫化锌、锌钡白、镉黄和镉红;碳酸盐颜料,例如,碳酸钙(具有上述技术限制);铬酸盐和铬酸盐-钼混合相颜料,例如,铬黄、钼橙和钼红;络合盐颜料,例如,铁蓝;硅酸盐颜料,例如,硅酸铝和群青(蓝、紫和红);由化学元素制成的颜料,例如,铝、铜-锌合金和炭黑;以及其它颜料,例如硫酸钡。

[0058] 典型的有机颜料为单偶氮颜料、双偶氮颜料和多环颜料,例如,茈(perylene)颜料和酞菁颜料。

[0059] 典型的无机填料为:硅酸盐,例如,滑石和高岭土;硅酸,例如,沉淀硅酸或热解硅酸;氧化物,例如,氢氧化铝或氢氧化镁;硫酸盐,例如,硫酸钡粉;和硫酸钙,以及多种碳酸盐。

[0060] 此处的颜料和填料还包括除了执行颜料和填料的常规任务之外还能够执行催化任务的那些溶解度较差的化合物。因此,特别优选的是——特别是使用包含颜料和/或填料的配制物制备电泳涂料时——加入可催化主粘合剂和交联剂之间的交联反应的溶解度较差的铋化合物作为颜料。溶解度较差的铋化合物的典型代表是例如碱式硝酸铋和碱式水杨酸铋。向可使用包含颜料和/或填料的配制物获得的包含溶解度较差的铋化合物的含水制剂中,可以添加络合剂例如EDTA或N-二(羟乙基)甘氨酸等来制备相继可溶的铋。

[0061] 本发明中颜料和填料之间不必存在明显的区分。实践中,通常使用折射率来进行区分。通常认为,颜料的折射率高于1.7,而填料具有较低值。

[0062] 在分散体中还可以添加润湿剂和/或分散剂,从而实现颜料和填料在分散体中的更有利的可分散性;而且还可以添加助溶剂,特别是一元醇或二醇。

#### [0063] 聚合物

[0064] 作为另一组分,本发明的包含颜料和/或填料的配制物可以非常特别优选地包含聚合物(高分子物质)。那么这些聚合物用作所谓的研磨树脂。合适的聚合物的实例为聚合产物、缩聚产物和/或加聚产物。特别是,可以在一种具体类型的涂布剂中使用已对其进行修改以使其适应包含颜料和/或填料的配制物的随后应用的聚合物。例如,特别是,可以加入涂布剂——特别是电泳涂料——中常用的环氧胺加合物。特别优选的是包含季氮原子的那些环氧胺加合物;这些加合物可通过使环氧胺树脂的环氧基与通式 $\text{HN}^{\oplus}(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{X}^{\ominus})$ 的铵盐反应而获得,这与(EQ)的制备类似。基团 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{X}^{\ominus}$ 的定义与式(EQ)的定义相对应。除了使用环氧胺加合物之外,或作为环氧胺加合物的另一选择,还可以使用例如丙烯酸酯树脂。在丙烯酸酯树脂中,优选的是具有季氮原子的那些。原则上,可以使用任何和所有已知的用作研磨树脂的聚合物。

[0065] 交联剂(V)

[0066] 本发明的包含颜料和/或填料的配制物以及能够使用其制得的含水制剂可以包含交联剂。特别是,能够由包含颜料和/或填料的配制物制得的涂布剂——例如,电泳涂料,优选为阴极电泳涂料——包含所述交联剂。

[0067] 因此,当在至少一种疏水性——即,基本上不溶于水的——交联剂的存在下混合高分子研磨树脂和乳化剂(EQ)时,得到可非常特别有利地使用的涂布材料。在包含颜料和/或填料的配制物的进一步开发中,还可以将交联剂在稍后与包含颜料和/或填料的配制物混合。

[0068] 优选的是,基本上不溶于水的交联剂具有能够与高分子研磨树脂和/或乳化剂(EQ)中存在的官能团发生交联反应的反应性官能团(所谓的单组分体系)。所得的包含颜料和/或填料的配制物包含分布特别有利的交联剂,使得交联反应稍后在涂布剂中特别有利地进行,从而与根据现有技术方法制得的相应分散体中所用的交联剂相比,使用较少的交联剂。

[0069] 特别合适的疏水性——即,基本上不溶于水——交联剂的实例为封端多异氰酸酯、三(烷氧基羰基氨基)三嗪或氨基树脂;非常特别合适的为封端多异氰酸酯。

[0070] 封端多异氰酸酯

[0071] 合适的要封端的有机多异氰酸酯的实例特别为,具有脂肪族、脂环族、芳脂族和/或芳香族键合的异氰酸酯基的所谓的漆多异氰酸酯。优选的是,使用每分子具有平均2~5个、特别优选2.5~5个异氰酸酯基的多异氰酸酯。

[0072] 特别合适的要封端的多异氰酸酯的实例为具有异氰脲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基氧杂二嗪二酮、氨基甲酸酯、脲和/或脲二酮(uretdione)基团的多异氰酸酯。

[0073] 具有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯例如通过使部分异氰酸酯基与多元醇(例如,三羟甲基丙烷和甘油)反应而获得。如果例如使三羟甲基丙烷与3当量的二异氰酸酯反应,则结果基本上为三异氰酸酯。

[0074] 为了制备要封端的多异氰酸酯,优选的是使用:脂肪族或脂环族二异氰酸酯,特别是,六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯;衍生自二聚脂肪酸的二异氰酸酯,例如Henkel公司的以商品名DDI 1410标记的以及专利文献WO 97/49745和WO 97/49747中描述的那些,特别是,2-庚基-3,4-双(9-异氰酸基壬基)-1-戊基-环己烷;或1,2-、1,4-或1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷、1,2-、1,4-或1,3-双(2-异氰酸基乙-1-基)环己烷、1,3-双(3-异氰酸基丙-1-基)环己烷、或1,2-、1,4-或1,3-双(4-异氰酸基丁-1-基)环己烷、1,8-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基-辛烷、1,7-二异氰酸基-4-异氰酸基甲基庚烷或1-异氰酸基-2-(3-异氰酸基丙基)环己烷,或其混合物。

[0075] 还可以同样使用二异氰酸酯来制备封端二异氰酸酯。然而,优选的是,其并不单独使用,而是以与具有平均多于2个异氰酸酯基的多异氰酸酯的混合物的形式使用。

[0076] 非常特别优选的是基于二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯和/或甲苯-2,6-二异氰酸酯以及上述二异氰酸酯与多元醇——特别是三醇,例如三羟甲基丙烷和甘油——的加合物的具有脲二酮和/或异氰脲酸

酯基和/或脲基甲酸酯基的多异氰酸酯的混合物。

[0077] 用于制备封端二异氰酸酯或多异氰酸酯的合适的封端剂的实例为美国专利文献US-A-4,444,954中公开的封端剂,例如:

[0078] b1)酚类,如苯酚、甲酚、二甲苯酚、硝基酚、氯酚、乙基苯酚、叔丁基苯酚、羟基苯甲酸、羟基苯甲酸酯或2,5-二叔丁基-4-羟基甲苯;

[0079] b2)内酰胺类,如 $\epsilon$ -己内酰胺、 $\delta$ -戊内酰胺、 $\gamma$ -丁内酰胺或 $\beta$ -丙内酰胺;

[0080] b3)活性亚甲基化合物,如丙二酸二乙酯、丙二酸二甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯或乙酰丙酮;

[0081] b4)醇类,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、月桂醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醇、丁基二甘醇、丙二醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、甲氧基甲醇、羟基乙酸、羟基乙酸酯、乳酸、乳酸酯、羟甲基脲、羟甲基三聚氰胺、双丙酮醇、氯乙醇、溴乙醇、1,3-二氯-2-丙醇、1,4-环己基二甲醇或乙酰基醇;

[0082] b5)硫醇类,如丁基硫醇、己基硫醇、叔丁基硫醇、叔十二烷基硫醇、2-巯基-苯并噻唑、苯硫酚、甲基苯硫酚或乙基苯硫酚;

[0083] b6)酰胺类,如乙酰基苯胺、乙酰基茴香胺酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酰胺、硬脂酰胺或苯甲酰胺;

[0084] b7)酰亚胺类,如琥珀酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺或马来酰亚胺;

[0085] b8)胺类,如二苯胺、苯基萘基胺、二甲基苯胺、N-苯基二甲基苯胺、咪唑、苯胺、萘胺、丁基胺、二丁基胺或丁基苯胺;

[0086] b9)咪唑类,如咪唑或2-乙基咪唑;

[0087] b10)脲类,如脲、硫脲、乙烯脲、乙烯硫脲或1,3-二苯基脲;

[0088] b11)氨基甲酸酯类,如N-苯基氨基甲酸苯基酯或2-噁唑烷酮;

[0089] b12)亚胺类,如乙烯亚胺;

[0090] b13)脞类,如甲醛脞、乙醛脞、丙酮脞、甲基乙基酮脞、二异丁基酮脞、丁酮脞、二苯甲酮脞或氯己酮脞;

[0091] b14)亚硫酸盐类,如亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钾;

[0092] b15)异羟肟酸酯类,如苄基甲基丙烯酰基异羟肟酸酯(BMH)或烯丙基甲基丙烯酰基异羟肟酸酯;

[0093] b16)被取代的吡唑类,特别是二甲基吡唑或三唑;和

[0094] b17)上述封端剂的混合物。

[0095] 氨基树脂

[0096] 合适的充分醚化的氨基树脂的实例为三聚氰胺树脂、胍胺树脂或脲树脂。还可适用的是常规的已知氨基树脂,其中,羟甲基和/或甲氧基甲基已经借助氨基甲酸酯或脲基甲酸酯基进行部分去官能化(defunctionalize)。此种类型的交联剂描述于专利文献US 4 710 542 A1和EP 0 245 700 B1,以及B.Singh等人的文章“Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry”, Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第13卷, 第193-207页中。

[0097] 三(烷氧基羰基氨基)三嗪

[0098] 合适的三(烷氧基羰基氨基)三嗪描述于例如专利文献US 4,939,213 A1、US 5,084,541 A1或EP 0624577 A1中。特别地,可以使用三(甲氧基羰基氨基)三嗪、三(丁氧基羰基氨基)三嗪和/或三(2-乙基己氧基羰基氨基)三嗪。在上述交联剂中,封端多异氰酸酯提供了特殊的优势,并因此根据本发明是非常特别优选使用的。

[0099] 分散包含颜料和/或填料的配制物

[0100] 在包含颜料和/或填料的配制物中,将颜料和/或填料与乳化剂(EQ)混合,并优选与充当研磨树脂的聚合物混合。混合伴随着颜料和/或填料的分散,并且其目的在于获得具有最高可能比例的颜料和/或填料初级颗粒的分散体。

[0101] 由此,混合用来使颜料和/或填料大部分均匀地分散。简单搅拌则可破坏所谓的聚集物(conglomerate),即,颜料和/或填料团聚体的松散聚集。粉碎团聚体(即,在空间上粘附颜料和/或填料凝聚体)通常需要较高的剪切力。由因表面力而紧密粘附在一起的颜料初级颗粒制成的凝聚体(aggregate)转而通常仅因强剪切力而破碎。分散过程的目的是使所用的颜料和/或填料以产生最高可能比例的初级颗粒(即,个体颜料颗粒)的程度分散。例如,初级颗粒、凝聚体和团聚体(agglomerate)的图示比较可见于DIN 53206(图表1)中。本文中使用的术语“破碎”是指粉碎聚集物、团聚体和/或凝聚体,而非进一步破碎初级颗粒。

[0102] 为了以可能的最温和的方式混合并分散颜料和/或填料,通常通过施用越来越高的(ever-higher)剪切力而进行多级混合。

[0103] 可取的是,首先通过简单的搅拌而将分散体与要加入的固体(特别为颜料和/或填料)混合。在有利的实施方案中,可以在搅拌之前或在搅拌过程中添加一种或多种助剂,特别为与乳化剂(EQ)不同的润湿剂和/或分散剂、和/或有机溶剂。存在多种促进分散的溶剂;这些溶剂特别是包括一元醇和二醇。润湿剂可成功地使用,特别是与一些可润湿性较差的有机颜料一起使用。

[0104] 优选的是,存在借助所谓的溶解器来进行的后续预分散,所述溶解器在本文中是指高速盘式搅拌器。预分散通常用来实现较高的用于随后(ensuing)主要分散凝聚体的生产能力。然而,由于使用可容易分散的颜料(例如二氧化钛颜料),可以完全省略预分散。预分散将粗分散的体系转化为所谓的胶态分散的体系,所谓的胶态分散的体系特征在于,固体颗粒由于其尺寸小而不在于重力的影响下沉降。预分散包括通过液体介质润湿固体颗粒的表面,和将聚集物、团聚体和凝聚体部分机械破碎为较小颗粒。在预分散期间优选使用的润湿剂和/或分散剂还导致较小颗粒对抗再附聚的稳定化。

[0105] 溶解器不仅可以用于再分散,还可用来在较低的剪切速率下加入消光剂,或在一些情况下用于在较高的剪切速率下的主分散。

[0106] 用于加入消光剂的典型操作数据为:周向速度为10~20m/s例如16m/s,分散时间为5~10分钟,且温度为从室温(25℃)到35℃。周向速度由盘式搅拌器的圆盘周长和每单位时间的转数计算出来。通常用于预分散的周向速度为约5m/s以上,15~25m/s例如21m/s,分散时间为10~20分钟,且温度范围为35℃~50℃。如果溶解器也用于主分散,则周向速度再次为比预分散高约5m/s,例如为20~30m/s如25m/s,分散时间的范围为20~40分钟,且温度范围为50℃~70℃。上述值可以被视为一般性指导;该范围优选适用于500~1000kg的批量大小。

[0107] 不同类型的溶解器及用于其的相应典型操作数据详细描述于实验室“Lehrbuch

der Lacke und Beschichtungen”,第8卷,2004,第47-50页中。

[0108] 对于特别高品质的彩色漆而言,使用溶解器的分散在所有情况中并不一定是充分的。主分散则在例如所谓的三重辊筒(triple roller)、玻璃研磨机或搅拌研磨机中进行。其中,玻璃研磨机以及尤其是搅拌研磨机是特别合适的。所有三种上述类型的研磨机及用于其的相应典型操作数据详细描述于实验室“Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen”,第8卷,2004,第53页及其后中。

[0109] 本发明的包含颜料和/或填料的配制物的分散状态可以通过读取刮板细度仪(grindometer)值来确定。这是指对研磨材料的细度的简单确定,其中测量所谓的大颗粒的比例。测量和评估方法更详细地在实施例中说,并对应于DIN 53203。

[0110] 取决于颜料或填料的种类,在溶解器中分散100g颜料或填料通常需要30~1000g粘合剂。然而,例如二氧化钛在少量粘合剂中十分良好地分散,例如每100g二氧化钛40~60g粘合剂;而分散某些硅酸(例如某些Aerosil)需要至多900g粘合剂/100g Aerosil。相关的信息可获得于RömpfLexikon Lacke und Druckfarben,1998,第369页,关键词“Mahlgut”(“研磨材料”)。

[0111] 具有包含颜料和/或填料的配制物的含水制剂

[0112] 本文中使用的术语“含水”是指挥发性部分——即,组合物在180°C的温度下干燥30分钟中挥发的部分——优选为多于50重量%的水,特别优选多于70重量%、非常特别优选多于90重量%的水。

[0113] 本发明的包含颜料和/或填料的配制物用于制备含水制剂,特别是制备涂布材料。由此,本发明的另一主题是含水制剂,特别是涂布剂组合物,其包含本发明的包含颜料和/或填料的配制物。

[0114] 本发明的含水制剂优选为涂布剂组合物,非常特别优选为阴极沉积性电泳涂料。为了这些预定用途,在制备根据本发明使用的包含颜料和/或填料的配制物之前、过程中和/或之后,可以在所述配制物中添加有效量的至少一种常见的漆添加剂。本领域技术人员能够基于公知常识确定所述漆添加剂。优选的是,在制备包含颜料和/或填料的配制物之后添加上述漆添加剂。

[0115] 合适的添加剂的实例为热固化性反应性稀释剂、低沸点和/或高沸点有机溶剂、UV吸收剂、光稳定剂、自由基消除剂、不耐热性自由基引发剂、交联催化剂、排气手段(venting means)、增滑剂、聚合抑制剂、消泡剂、乳化剂、润湿剂、粘合剂、匀染剂(leveling agent)、成膜添加剂、流变控制添加剂或阻燃剂。合适的漆添加剂的其它实例描述于Johan Bieleman所著的教科书“Lackadditive”,Wiley-VCH,Weinheim,纽约,1998中。

[0116] 如果本发明的含水制剂——特别是涂布材料——还可用光化辐射固化(双重固化),其优选包含可用光化辐射固化的添加剂。光化辐射可以指电磁辐射,如近红外(NIR)、可见光、UV光或X射线;或粒子辐射,如电子辐射。合适的可用光化辐射固化的添加剂的实例公开于德国专利DE 197 09 467 C1中。

[0117] 从方法上说,本发明的含水制剂——特别是涂布材料——的施用并不具有任何特殊性,而是可以通过所有常见的施用方法进行,例如喷射、刮刀铺展、刷涂、浇注、浸渍或辊涂,或者通过电泳涂布——特别是阴极电泳涂布——进行。

[0118] 可以使用的基材包括不因通过使用热并任选地使用光化辐射来位于其上的漆的

固化而损坏的所有要涂漆的表面；特别是，有金属、塑料、木材、陶瓷、石材、纺织品、纤维复合材料、皮革、玻璃、玻璃纤维、玻璃和岩棉、矿物和树脂胶合的建筑材料（例如，石膏、水泥板（cement panel）或屋顶瓦片）以及这些材料的复合材料。因此，本发明的涂布材料还适合于汽车涂漆以外的用途。此处，容器涂布和电气部件的浸渍或涂布特别地与家具涂漆和工业涂漆（包括卷材涂布）相关。在工业涂漆的情况下，其适合于在实践上对用于所有私用或工业应用——例如散热器、家用电器、由金属制成的小零件（例如螺钉和螺帽）、毂盖、车轮、包装或电气元件（例如电机绕组或变压器绕组）——的部件进行涂漆。

[0119] 在导电基材的情况下，本发明的含水制剂或本发明的涂布剂组合物可优选通过电泳涂布、特别优选通过阴极电泳涂布进行施用。

[0120] 因此，本发明的另一主题是一种电泳涂布组合物（也被简称为电泳涂料），其包含本发明的包含颜料和/或填料的配制物。所述电泳涂料组合物特别适合于阴极电泳涂布。由此，本发明的另一主题是本发明的包含颜料和/或填料的配制物用于电泳涂料组合物、特别是阴极沉积性电泳涂料组合物中的用途。

[0121] 本发明的电泳涂料优选的固体含量为5质量%~50质量%，更优选为5质量%~35质量%。此处，固体应理解为电泳涂料在180℃干燥30分钟后残留的成分。

[0122] 作为粘合剂，本发明的电泳涂料至少包含在本发明的包含颜料和/或填料的配制物中优选作为研磨树脂而包含的聚合物，以及乳化剂(EQ)，其中所述乳化剂(EQ)的状态或者为游离状态或者被共聚入所述聚合物中。根据EN ISO 4618:2006(德语版)，术语“粘合剂”在本文中是指包含颜料和/或填料的配制物中或涂布剂（例如电泳涂料）中的非挥发性部分，其中所述涂布剂包含较少的填料和颜料。

[0123] 优选的是，本发明的包含颜料和/或填料的配制物中包含的并用作研磨树脂的聚合物包含反应性官能团，其可与上述交联剂中存在的互补的反应性官能团发生热交联反应。上文提及的合适的反应性官能团的实例为羟基、巯基、伯氨基和仲氨基，特别是羟基。

[0124] 特别优选的是，本发明的用作研磨树脂的聚合物包含至少一种类型的阳离子基团和/或潜在阳离子基团。潜在阳离子基团为例如初始未带电的伯氨基、仲氨基或叔氨基，其可以通过用无机酸或优选有机酸的质子化而被转化为铵基。由于阴极电泳涂料通常具有4.5~6.5的pH值（所述pH值常通过添加酸调节），因而电泳涂料的pH值一般足以将潜在阳离子基团转化为阳离子基团。合适的用于潜在阳离子基团的酸的实例为有机酸和无机酸，如硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、乳酸、丙酸、 $\alpha$ -羟甲基丙酸、二羟甲基丙酸、 $\gamma$ -羟基丙酸、羟基乙酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、糖酸、水杨酸、2,4-二羟基苯甲酸、或磺酸（例如，氨基磺酸和链烷磺酸，如甲磺酸），特别是甲酸、乙酸或乳酸。并不优选使用盐酸，在优选实施方案中将其排除。

[0125] 可通过中和剂和/或季铵化剂转化为阳离子的潜在阳离子基团的其它实例为仲硫醚基或叔膦基。合适的阳离子基团的实例为季铵基、叔巯基或季磷基，优选季铵基或叔巯基，但特别是季铵基，例如其特别地出现在乳化剂(EQ)中。

[0126] 除了优选作为研磨树脂而包含的聚合物以外，在本发明的电泳涂料中还可包含电泳涂料中典型的其它粘合剂。用于电泳涂料的其它粘合剂公开于文献EP 0 082 291 A1、EP 0 234 395 A1、EP 0 227 975 A1、EP 0 178 531 A1、EP 0 333 327、EP 0 310 971 A1、EP 0 456 270 A1、US 3,922,253 A、EP 0 261 385 A1、EP 0 245 786 A1、EP 0 414 199 A1、

EP 0 476 514 A1、EP 0 817 684 A1、EP 0 639 660 A1、EP 0 595 186 A1、DE 41 26 476 A1、WO 98/33835、DE 33 00 570 A1、DE 37 38 220 A1、DE 35 18 732 A1或DE 196 18 379 A1中。这优选涉及这样的树脂,其包含伯氨基、仲氨基、叔氨基或季氨基、伯铵基、仲铵基、叔铵基或季铵基,和/或叔硫基,并具有20~250mg KOH/g的胺值和300~10000道尔顿的重均分子量。特别地,使用氨基(甲基)丙烯酸酯树脂、氨基环氧树脂、氨基聚氨酯树脂、含氨基的聚丁二烯树脂或改性环氧树脂/二氧化碳/胺反应产物。非常特别优选的环氧胺树脂为WO-A-2004/007443中公开的那些,和本发明的实验部分中使用的树脂。这还可是指可用作研磨树脂的相同聚合物。

[0127] 相关的交联剂为所有常见且已知的包含合适的互补的反应性官能团的交联剂。优选的是,交联剂选自上述交联剂的组。

[0128] 本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——优选包含其中金属以阳离子形式存在的金属化合物,非常特别优选铋化合物。因此,在根据本发明包含的乳化剂(EQ)在位于该乳化剂(EQ)的通式中的氮原子的 $\beta$ 位上带有羟基、巯基或伯氨基或仲氨基时,所述金属化合物——特别是铋化合物——是非常特别优选包含的。上述位于 $\beta$ 位上的基团有益于涂料的交联密度。优选的是,基于含水制剂的总重,该含水制剂——特别是阴极沉积性电泳涂料——包含至少30ppm、特别优选至少100ppm、非常特别优选至少200ppm且特别是至少250ppm的溶解形式的铋。溶解铋的含量应当优选不超过20000ppm,特别优选不超过10000ppm。除了溶解铋之外或作为溶解铋的另一选择,应当容易理解的是,还可以使用前文所述的铋颜料。

[0129] 此外,本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——包含有效量的至少一种常见且公知的添加剂,其选自上文笼统描述的添加剂。

[0130] 本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——通过混合上述组分制得。可对这些组分进行均质化。任选的是,本发明的电泳涂料可以借助常见且已知的混合处理设备制备,所述设备例如为搅拌容器、搅拌玻璃研磨机、挤出机、捏合机、Ultra-Turrax装置、在线溶解器(inline dissolver)、静态混合器、微混合器、齿圈式分散器(gear rim disperser)、压力释放喷嘴(pressure relaxation nozzle)和/或微流化装置。

[0131] 本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——特别是用于阴极浸涂。本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——通常可以经阴极沉积在导电基材上,例如,导电性或使得其具有导电性的基材,如通过金属化而使得其具有导电性的塑料基材,或者特别是金属基材。

[0132] 因此,本发明还涉及一种将本发明的含水制剂——特别是电泳涂料——阴极沉积在所述基材上的方法。该方法不具有方法特殊性。另外,本发明的电泳涂料可以用于通过对具有导电表面的基材进行阴极浸涂而制备底漆涂层。

[0133] 作为金属基材,可以使用由所有常见金属制成的部件,例如,汽车工业中常见的金属部件,特别是汽车车身及其部件。因此,本发明的电泳涂料还可以用于车辆或其部件的涂漆中。非常特别优选的基材是铝基材。可以通过施用转化层而对基材进行预处理,例如,可以对基材进行磷化处理或铬酸盐处理。在本发明的优选实施方案中,不对基材进行磷化处理或铬酸盐处理。

[0134] 在含水组合物的阴极沉积中,将基材浸入该含水组合物中并作为阴极连接。优选的是,含水组合物的沉积分至少两个阶段进行,其中在第一阶段中施加1~50V的电压且在

第二阶段中施加50~400V的电压,前提条件是在第二阶段中的电压比第一阶段的电压高至少10V。电压在各个阶段中优选保持至少10秒至至多300秒。优选使用铝基材作为基材。

[0135] 在涂层固化之前,阴极沉积后可以进行其它处理阶段,例如,使用水和/或超滤液进行的漂洗,或者在本发明的特别优选实施方案中为使用溶胶-凝胶组合物进行的所谓的溶胶-凝胶后漂洗。

[0136] 本领域技术人员将知晓术语“溶胶-凝胶组合物”和“溶胶-凝胶”以及溶胶-凝胶组合物和溶胶-凝胶的制备,例如,可从D.Wang等人,Progress in Organic Coatings 2009, 64, 327-338或S.Zheng等人,J.Sol-Gel.Sci.Technol.2010,54,174-187中知晓。

[0137] 本发明意义上的含水“溶胶-凝胶组合物”优选可理解为用于其中至少一种起始化合物与水通过水解和缩合发生反应的制备的含水组合物,其中所述起始化合物具有至少一个金属原子和/或半金属原子(例如 $M^1$ 和/或 $M^2$ )和至少两个可水解基团(例如两个可水解基团 $X^1$ ),并且所述起始化合物任选地还具有至少一个不可水解的有机基团,例如 $R^1$ 。至少两个可水解基团优选各自通过单键直接键合至该至少一种起始化合物中所包含的至少一个金属原子和/或至少一个半金属原子上。由于不可水解的有机基团(例如 $R^1$ )的存在,本发明使用的所述溶胶-凝胶组合物还可被称作“溶胶-凝胶混杂组合物”。

[0138] 优选的是,根据本发明可在任选存在的溶胶-凝胶漂洗步骤中使用的含水溶胶-凝胶组合物能够通过使以下物质与水反应获得:

[0139] 至少一种化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ ,

[0140] 其中 $R^1$ 表示包含至少一个反应性官能团的不可水解的有机部分,所述官能团选自伯氨基、仲氨基、环氧基和具有烯键式不饱和双键的基团;

[0141] 特别是,至少一种化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ ,其中 $R^1$ 表示具有至少一个环氧基作为反应性官能团的不可水解的有机基团,其中 $X^1$ 表示可水解基团,例如 $O-C_{1-6}$ 烷基,以及额外地

[0142] 任选存在的至少一种其它化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ ,其中, $R^1$ 表示具有至少一个反应性官能团的不可水解的有机基团,所述官能团选自伯氨基和仲氨基,并且其中 $X^1$ 表示可水解基团,例如 $O-C_{1-6}$ 烷基;

[0143] 和任选存在的至少一种化合物 $Si(X^1)_4$ ,其中 $X^1$ 表示可水解基团,例如 $O-C_{1-6}$ 烷基,

[0144] 和任选存在的至少一种化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ ,

[0145] 其中 $R^1$ 表示不具有反应性官能团的不可水解的有机基团,例如, $C_{1-10}$ 烷基基团,并且其中 $X^1$ 表示可水解基团,例如 $O-C_{1-6}$ 烷基,

[0146] 和任选存在的至少一种化合物 $Zr(X^1)_4$ ,其中 $X^1$ 表示可水解基团,例如 $O-C_{1-6}$ 烷基。

[0147] 虽然根据本发明所施用的涂布材料——特别是电泳涂料——的固化没有方法特殊性,但是所述固化在常见且已知的热学方法(例如在对流烘箱中加热或用IR射线辐射)后发生,所述热学方法可以在通过暴露于光化辐射的双重固化的情况中添加。此处,可以使用辐射源或电子束源,所述辐射源为例如高压或低压汞蒸气灯,该高压或低压汞蒸气灯任选地掺杂有铅,从而打开至多为405nm的辐射窗口。

[0148] 也是本发明的一个主题的涂布有阴极电泳涂层的导电基材可以涂布有一个或多个其它漆层,例如一个或多个填料漆层,一个或多个底漆层和/或一个或多个透明涂层。所述多涂层漆结构特别是汽车涂漆中已知的。然而,在另一些领域中,其可以简单地足以施用本发明的电泳涂层。



[0149] 以下将通过实施例更详细地描述本发明。

[0150] 实施例

[0151] 除非另外指出,以份给出的信息应理解为重量份。

[0152] 测试方法

[0153] (1)根据DIN EN ISO 9227 CASS的铜加速乙酸盐喷雾测试(简称为“CASS测试”)

[0154] 使用铜加速乙酸盐喷雾测试来确定基材上涂层的耐腐蚀性。根据DIN EN ISO 9227 CASS对已经用本发明的方法涂布或用比较方法涂布的金属基材铝(AA6014(ALU))进行铜加速乙酸盐喷雾测试。然后使测试样品处于这样的腔室中,其中在所述腔室中在50℃的温度下以240小时的持续时间连续雾化具有受控pH值的5%盐水溶液,其中在该盐水溶液中添加氯化铜和乙酸。气雾(cloud)在测试样品上冷凝,并且所述气雾用腐蚀性盐水膜覆盖所述测试样品。

[0155] 在根据DIN EN ISO 9227 CASS的铜加速乙酸盐喷雾测试之前,将测试样品的涂层用刀切开达到基材,从而根据DIN EN ISO 4628-8检验样品的渗透程度,因为基材在根据DIN EN ISO 9227 CASS的铜加速乙酸盐喷雾测试期间被沿切割线腐蚀。渐进式腐蚀过程造成在测试过程中涂层被或多或少地强渗透。以[mm]计的渗透程度是涂层耐性的一个量度。

[0156] (2)根据DIN 53203的刮板细度仪值测定

[0157] 目视检查刮板细度仪滑块和刮板的完整性。将刮板细度仪滑块置于平坦的防滑表面上,并在测试的前一刻擦拭干净。然后,将必须不含气泡的样品施用在测量槽的最深点处,并将其用刮板在对所述槽的平坦端有轻微压力下抽拉约1秒。必须在3秒内进行读数;然后使刮板细度仪滑块保持对光,从而能够仔细研究抽拉出的涂布膜的表面结构。然后,可用定位钉(finder nail)标记膜上的读数点;忽略单独的点刻(stippling)或划痕(scoring)。读数点是源自漆膜的颗粒开始群集在一起的位置。测量探针的粘度应当具有近似“粘稠的稠度”。在测量前,新分散的研磨材料必须冷却至室温(25℃)。如果冷样品过粘,则将其用研磨材料中包含的粘合剂进行稀释。有利的是,在测量前将触变性材料与一份非触变性粘合剂和一份溶剂一起搅拌。如果研磨材料中存在气泡,则将样品用100μm筛进行过滤。对10~20μm的颗粒大小使用“25er刮板细度仪”,而对15~40μm使用“50er刮板细度仪”,并且对25~100μm的颗粒大小使用“100er刮板细度仪”。

[0158] 乳化剂EQ1的制备:

[0159] 首先,制备二甲基乙醇胺乳酸盐。这通过以下过程完成:在配备有搅拌器和回流冷凝器的反应容器内,将511.90份二甲基乙醇胺、711.9份80%乳酸、644.2份丁基乙二醇和74.8份软化水搅拌24小时。

[0160] 在配备有搅拌器、回流冷凝器、温度传感器、氮气进口和滴液漏斗(drip funnel)的反应容器中,将3057.2份Cardolite NC 513(EEW 532g/eq)在搅拌下加热至60℃。然后用30分钟缓慢地逐滴加入1942.8份上述二甲基乙醇胺乳酸盐。随后搅拌反应混合物直至达到0.116mmol/g的MEQ酸值(=毫当量酸值)。

[0161] 具有乳化剂EQ1的无铋颜料浆P1的制备

[0162] 在配备有冷却夹套的不锈钢溶解器容器中,采用溶解器(Firma VME-Getzmann GmbH,型号Dispermat®FM10-SIP)上的适应该容器尺寸的溶解器盘(dissolver disc),将38.9份基于与氨基反应的环氧预聚物的常规研磨树脂(CathoGuard®500研磨树脂,BASF

Coatings GmbH公司出售的产品)与25.6份软化水、0.1份苯氧基丙醇和1.8份乳化剂EQ1在一起预混合15分钟。然后,在搅拌下顺次添加1.5份Deuteron MK-F6(Deuteron GmbH出售的产品)、0.5份炭黑Monarch 120(Cabot Corp.出售的产品)、0.2份Lanco PEW 1555(Lubrizol Advanced Materials Inc.出售的产品)、10.7份硅酸铝ASP 200(BASF SE出售的产品)和30.95份二氧化钛R 900-28(E.I. du Pont de Nemours and Company出售的产品)。将混合物随即在约800rpm下预溶解10分钟,接下来用适应容器尺寸的Teflon盘在2500rpm下研磨直至获得 $<12\mu\text{m}$ 的用刮板细度计测得的细度,其中所用研磨珠由二氧化锆(Silibeads类型ZY,直径1.2~1.4mm)制成,且珠/研磨材料比为1/1(重量比)。

[0163] 具有乳化剂EQ1的无铋颜料浆P2的制备

[0164] 在配备有冷却夹套的不锈钢溶解器容器中,采用溶解器(Firma VME-Getzmann GmbH,型号Dispermat®FM10-SIP)上的适应该容器尺寸的溶解器盘,将38.9份基于与氨基反应的环氧预聚物的常规研磨树脂(CathoGuard®500研磨树脂,BASF Coatings GmbH公司出售的产品)与19.7份软化水、0.1份苯氧基丙醇和5.5份乳化剂EQ1在一起预混合15分钟。然后,在搅拌下顺次添加1.5份Deuteron MK-F6(Deuteron GmbH出售的产品)、0.5份炭黑Monarch 120(Cabot Corp.出售的产品)、0.2份Lanco PEW 1555(Lubrizol Advanced Materials Inc.出售的产品)、10.7份硅酸铝ASP 200(BASF SE出售的产品)和30.95份二氧化钛R 900-28(E.I. du Pont de Nemours and Company出售的产品)。将混合物随即在约800rpm下预溶解10分钟,接下来用适应容器尺寸的Teflon盘在2500rpm下研磨直至获得 $<12\mu\text{m}$ 的用刮板细度计测得的细度,其中所用研磨珠由二氧化锆(Silibeads类型ZY,直径1.2~1.4mm)制成,且珠/研磨材料比为1/1(重量比)。

[0165] 非本发明的无铋颜料浆的制备

[0166] 在配备有冷却夹套的不锈钢溶解器容器中,采用溶解器(Firma VME-Getzmann GmbH,型号Dispermat®FM10-SIP)上的适应该容器尺寸的溶解器盘,将38.9份基于与氨基反应的环氧预聚物的常规研磨树脂(CathoGuard®500研磨树脂,BASF Coatings GmbH公司出售的产品)与7.5份软化水、0.1份苯氧基丙醇和0.8份润湿且分散剂(Disperbyk 1 10, Byk Chemie GmbH出售的产品)在短时间内预混合在一起。然后,在搅拌下顺次添加1.5份Deuteron MK-F6(Deuteron GmbH出售的产品)、0.5份炭黑Monarch 120(Cabot Corp.出售的产品)、0.2份Lanco PEW 1555(Lubrizol Advanced Materials Inc.出售的产品)、10.7份硅酸铝ASP 200(BASF SE出售的产品)和30.95份二氧化钛R 900-28(E.I. du Pont de Nemours and Company出售的产品)。将混合物随即在约800rpm下预溶解10分钟,接下来用适应容器尺寸的Teflon盘在2500rpm下研磨直至获得 $<12\mu\text{m}$ 的用刮板细度计测得的细度,其中所用研磨珠由二氧化锆(Silibeads类型ZY,直径1.2~1.4mm)制成,且珠/研磨材料比为1/1(重量比)。

[0167] 具有铋络合物的用于验证防腐性质的阳离子性电泳涂布浴B1、B2和比较例的制备

[0168] 将2130.0份阳离子性电泳涂料分散体(CathoGuard®520,BASF Coatings GmbH出售的产品)与2400.5份软化水混合。然后,在搅拌下加入370.0份颜料浆P1与99.5份L(+)乳酸铋水溶液。将制成的浴在可进行测试之前搅拌至少24小时。

[0169] 在上述程序后,制得具有下述组成的另外的测试浴:

[0170] 表1:不同测试浴的组成

	B1	B2	比较例
软化水	2400.5	2408.0	2464.5
粘合剂 - 分散体 CathoGuard® 520	2130.0	2130.0	2130.0
颜料浆:			
P1	370.0		
P2		362.5	
比较浆			306.0
L(+)-乳酸铋 8.0% Bi	99.5	99.5	99.5

[0172] 将来自Chemetal1的代号为Gardobond AA 6014的涂油测试片(尺寸100×200mm)首先在60℃的温除油浴中清洗3分钟。为此目的,在搅拌下向1L自来水中加入30.0g Ridoline 1565和3.0g Ridosol 1561(二者均是来自Henkel AG&Co.KGaA的产品)。将pH值调节至11.0。在除油后,将上述片分别在自来水中清洗1分钟,然后在软化水中清洗1分钟。

[0173] 随即,将片悬挂在各测试浴中,并作为阴极连接。将测量为30×70mm的不锈钢阳极作为相反电极而设置在所述浴中。在第一步骤中,直接施加5V的电压1分钟。然后,将电压在30秒内升高至200V。将该电压保持2分钟。然后,从所述浴中取出测试片,并用软化水清洗掉粘附的非聚结的漆。

[0174] 将所述片在市售可得的Heraeus牌漆干燥烘箱(paint-drying oven)中以180℃对流交联30分钟。

[0175] 所选的电压程序使得交联后在测试片上形成厚度为约20μm的干燥膜层。使用来自Electrophysik的商品名为Minitest 720的设备对此进行无损测定。

[0176] 防腐结果:

[0177] 表2:实施例和比较例的CASS结果

[0178]

根据 DIN EN ISO 9225 的 CASS, 240 小时后	B1	B2	比较例
切口处层离[mm]	0.9	1.5	3.4
气泡密度[KW]	2(S2-4)~1(S2-4)	1(S2-4)~0(S0)	5(S2-5)

[0179] 分别根据DIN EN ISO 4628-8和DIN EN ISO 4628-2测定切口处层离和气泡密度。