(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112334238 A
(43)申请公布日 2021.02.05

(21)申请号 201980042966.2
(22)申请日 2019.06.24
(30)优先权数据
18179620.2 2018.06.25 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/066702 2019.06.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/002256 DE 2020.01.02
(71)申请人 巴斯夫涂料有限公司
地址 德国明斯特
(72)发明人 D·艾尔霍夫 D·布里塞尼克 G·维格 C·博尔内曼 S·里迪格
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 张蓉珺 林柏楠
(51)Int.Cl.
B05D 1/02(2006.01)
G01N 15/00(2006.01)
B05B 12/08(2006.01)
G01N 15/02(2006.01)
G01N 15/14(2006.01)
B05B 5/04(2006.01)
B05B 5/043(2006.01)

权利要求书3页 说明书54页

(54)发明名称

生产优化涂层的方法和使用所述方法可获得的涂层

(57)摘要

本发明涉及一种在基底上生产至少一个涂层(B1)的方法,其至少具有步骤(1)至(5),即提供涂料组合物(BZ1)(1)、测定在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度(2)、降低所述测定的平均长丝长度(3)、至少将在步骤(3)后获得的具有降低的平均长丝长度的涂料组合物(BZ1)施加到基底上以形成至少一个膜(F1)(4),和至少物理固化、化学固化和/或辐射固化根据步骤(4)在基底上形成的所述至少一个膜(F1)以在基底上产生涂层(B1)(5),还涉及位于基底上并通过这种方法可获得的涂层(B1)。

CN 112334238 A

1.一种在基底上生产至少一个涂层(B1)的方法,其包括至少步骤(1)至(5),具体是

(1)提供涂料组合物(BZ1),

(2)测定在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度,

(3)降低根据步骤(2)测定的在涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度,

(4)至少将在步骤(3)后获得的具有降低的平均长丝长度的涂料组合物(BZ1)施加到基底上以形成至少一个膜(F1),和

(5)至少物理固化、化学固化和/或辐射固化通过根据步骤(4)施加涂料组合物(BZ1)而在基底上形成的所述至少一个膜(F1)以在基底上产生涂层(B1)。

2.根据权利要求1的方法,其中所述涂层(B1)是在基底上的多层漆体系的一部分。

3.根据权利要求1或2的方法,其中所述涂层(B1)代表在基底上的多层漆体系的底色漆。

4.根据前述权利要求任一项的方法,其中在步骤(1)中提供的涂料组合物(BZ1)包含至少一种可用作基料的聚合物作为组分(a);至少一种颜料和/或至少一种填料作为组分(b);和水和/或至少一种有机溶剂作为组分(c)。

5.根据前述权利要求任一项的方法,其中在进行步骤(5)之前,将至少一种不同于涂料组合物(BZ1)的附加涂料组合物(BZ2)施加到根据步骤(4)获得的膜(F1)上,以产生膜(F2),并对所得膜(F1)和(F2)共同施以步骤(5)。

6.根据前述权利要求任一项的方法,其中在步骤(2)中测定其平均长丝长度的长丝和在步骤(3)中降低其平均长丝长度的长丝是位于代表旋转雾化中所用的旋转雾化器的施加元件的钟形杯的钟形杯边缘的那些长丝。

7.根据前述权利要求任一项的方法,其中通过实施至少下列方法步骤(2a)、(2b)和(2c)来进行根据步骤(2)的平均长丝长度的测定,具体如下

(2a)通过旋转雾化器雾化根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1),其施加元件是能够旋转的钟形杯,

(2b)通过至少一个摄像机光学捕捉通过根据步骤(2a)的雾化在钟形杯边缘形成的长丝,和

(2c)数字评估通过根据步骤(2b)的光学捕捉获得的光学数据,以得出在雾化中形成的位于钟形杯的钟形杯边缘的那些长丝的平均长丝长度。

8.根据权利要求7的方法,其中根据步骤(2a)的雾化在100至1000ml/min的根据步骤(1)提供并打算用于雾化的涂料组合物(BZ1)的排料速率下和/或在15 000至70 000转/分钟的钟形杯的旋转速度下进行。

9.根据权利要求7或8的方法,其中通过所述至少一个摄像机实现根据步骤(2b)的光学捕捉,其在雾化过程中每秒记录钟形杯和钟形杯边缘的30 000至250 000个图像。

10.根据权利要求7至9任一项的方法,其中根据步骤(2c)的数字评估通过根据步骤(2b)获得的光学数据的图像分析和/或视频分析进行,并基于根据步骤(2b)捕捉的至少1000个图像进行。

11.根据前述权利要求任一项的方法,其中通过根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)

的配方内的至少一个参数的调整实现根据步骤(3)的平均长丝长度的降低。

12.根据权利要求11的方法,其中涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整包含选自下列参数的调整的至少一个调整:

(i)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的基料组分(a)存在的至少一种聚合物的量,

(ii)用至少一种与其不同的聚合物至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的基料组分(a)存在的至少一种聚合物,

(iii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量,

(iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料,和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料,

(v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/或其中存在的水的量,

(vi)用至少一种与其不同的有机溶剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂,

(vii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂的量,

(viii)用至少一种与其不同的添加剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂,和/或加入至少一种与其不同的附加添加剂,

(ix)改变用于制备涂料组合物(BZ1)的组分的添加顺序,和/或

(x)提高或降低在制备涂料组合物(BZ1)时的混合的能量输入。

13.根据权利要求11或12的方法,其中涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整包含选自下列参数的调整的至少一个调整:

(iii)提高或降低,特别是提高,作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量,特别是效果颜料的量,

(iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料,和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料,

(v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/或其中存在的水的量,

(vii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂的量,和/或

(viii)用至少一种与其不同的添加剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂,和/或加入至少一种与其不同的附加添加剂。

14.根据权利要求11至13任一项的方法,其中涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整包含选自下列参数的调整的至少一个调整:

(iii)提高或降低,特别是提高,作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量,特别是效果颜料的量,

(iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料,和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)

中的组分(b)存在的至少一种颜料,和/或

(v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/或其中存在的水的量。

15.根据前述权利要求任一项的方法,其中根据步骤(4)的施加通过在步骤(3)后获得的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化进行。

16.位于基底上的涂层(B1),所述涂层可通过根据前述权利要求任一项的方法获得。

17.根据权利要求16的涂层(B1),其与通过根据前述权利要求任一项的方法但没有实施步骤(3)时可获得的涂层相比具有数量较少的表面缺陷和/或光学缺陷。

生产优化涂层的方法和使用所述方法可获得的涂层

[0001] 本发明涉及一种在基底上生产至少一个涂层(B1)的方法,其包括至少步骤(1)至(5),具体是提供涂料组合物(BZ1)(1)、测定在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度(2)、降低所述测定的平均长丝长度(3)、至少将在步骤(3)后获得的具有降低的平均长丝长度的涂料组合物(BZ1)施加到基底上以形成至少一个膜(F1)(4),和至少物理固化、化学固化和/或辐射固化根据步骤(4)在基底上形成的所述至少一个膜(F1)以在基底上产生涂层(B1)(5),还涉及位于基底上并通过这种方法可获得的涂层(B1)。

现有技术

[0002] 如今在汽车工业中特别存在一系列涂料组合物,如底色漆材料(basecoat materials),其通过旋转雾化施加到待涂布的特定基底上。这样的雾化器具有快速旋转的施加元件,例如钟形杯(bell cup),其将待施加的涂料组合物雾化,特别通过作用的离心力发生雾化,形成长丝,以产生液滴形式的喷雾。通常静电施加该涂料组合物,以使施加效率最大化和使喷逸(overspray)最小化。在钟形杯的边缘,通常通过对要涂施的涂料组合物直接施加高电压(直接充电)而将特别通过离心力雾化的涂料充电。在将各自的涂料组合物施加到基底上之后,将所得膜-如果适当在以一个或多个膜的形式在其上另外施加一种或多种其它涂料组合物之后-固化或烘烤以产生所得的所需涂层。

[0003] 在涂层的特别所需性质(如防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷(例如针孔、浑浊)的发展倾向或发生率)和/或它们的外观方面优化涂层(尤其是以这种方式获得的涂层)比较复杂并通常只能通过经验手段实现。这意味着必须首先生产这样的涂料组合物或通常,其整个试验系列,其中已改变不同的参数,然后如上一段中所述,必须施加到基底上并固化或烘烤。此后,必须就所需性质研究由此获得的一系列涂层,以便评估所研究的性质的任何可能的改进。通常,必须在进一步改变参数下多次重复这一程序,直至实现所研究的涂层在固化和/或烘烤后的性质的所需改进。

[0004] 现有技术中的已知做法是基于它们的剪切粘度行为(剪切流变学)研究和表征用于生产这样的涂层的涂料组合物以使能够更好地理解它们的特定应用特性。在此有可能利用例如毛细管流变仪。但是,集中于研究剪切流变学的这种程序的缺点在于其无法考虑或充分考虑在旋转雾化的过程中发生的拉伸粘度的相当显著的影响(拉伸流变学)。拉伸粘度是材料在拉伸流动中的流阻的量度。在这方面相关的所有技术过程中,如在例如毛细管入口和毛细管出口流的情况下,通常除剪切流动外还发生这样的拉伸流动。在牛顿流动行为的情况下,可由其与常规测定的剪切粘度的常数比(特劳顿比)计算拉伸粘度。另一方面,在实践中在一系列应用中以高得多的频率发生的非牛顿流动行为的情况下,为了充分考虑上文的描述和表征中的拉伸流变学,通常必须通过拉伸流变仪实验测定拉伸粘度——作为独立于剪切粘度的参数。特别当进行上述旋转雾化法时,拉伸粘度可能对雾化过程和对长丝分裂成液滴以随后形成喷雾具有相当显著的影响。用于测定拉伸粘度的技术是现有技术中已知的。在此通常通过毛细管断裂拉伸流变仪(Capillary Breakup Extensional

Rheometers)(CaBERs)测定拉伸粘度。但是,迄今还没有对拉伸力和剪切力都同样给予充分考虑而没有实际雾化受研究的材料的技术。

[0005] 因此需要一种生产涂层的方法,其使得能够获得就防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的形成倾向和/或发生率而言具有改进的性质的涂层,而不必经过生产这样的涂层通常需要的整个涂布和烘烤操作,特别不必就它们的所需性质进行所得涂层的较昂贵和不便的研究以能够评估所研究的性质的任何可能的改进。更甚的是因为这一程序通常必须重复多次直至实现对该涂层研究的性质的所需改进,这从经济和环境角度看都是不利的。

[0006] 问题

[0007] 因此,本发明解决的一个问题在于提供一种生产涂层的方法,其在经济和环境方面都有利并能够获得具有改进的性质的涂层,尤其是就防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的形成倾向和/或发生率而言。本发明解决的一个特定问题在于生产表现出较低的,特别是明显较低的形成缺陷如针孔的倾向和/或以改进的外观为特征的涂层。用于生产这些涂层的涂料组合物应具有极宽的应用窗口。本发明解决的一个问题特别在于提供使用水性底色漆材料(aqueous basecoat materials)作为用于生产底色漆层(basecoats),尤其是作为多层漆体系的一部分的底色漆层的涂料组合物的方法。

[0008] 解决方案

[0009] 通过权利要求书中要求保护的主题以及通过下列说明书中描述的这些主题的优选实施方案解决这一问题。

[0010] 本发明的第一个主题因此是一种在基底上生产至少一个涂层(B1)的方法,其包括至少步骤(1)至(5),具体是

[0011] (1)提供涂料组合物(BZ1),

[0012] (2)测定在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度,

[0013] (3)降低根据步骤(2)测定的在涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度,

[0014] (4)至少将在步骤(3)后获得的具有降低的平均长丝长度的涂料组合物(BZ1)施加到基底上以形成至少一个膜(F1),和

[0015] (5)至少物理固化、化学固化和/或辐射固化通过根据步骤(4)施加涂料组合物(BZ1)而在基底上形成的所述至少一个膜(F1)以在基底上产生涂层(B1)。

[0016] 本发明的另一个主题是位于基底上并通过本发明的方法(即根据本发明的第一个主题)可获得的涂层(B1)。

[0017] 已经令人惊讶地发现,本发明的方法使得有可能生产具有改进的性质的涂层,尤其是就防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的形成倾向和/或发生率而言。在此更特别地发现,通过本发明的方法,有可能生产表现出更小(特别是明显更小)的形成缺陷如针孔的倾向和/或以改进的外观为特征的涂层。当本发明的方法中所用的涂料组合物(BZ1)是可用于生产底色漆层,尤其是作为多层漆体系的一部分的底色漆层的底色漆材料,如水性底色漆材料时,特别如此。

[0018] 还已经令人惊讶地发现,本发明的方法能够实现与常规方法相比更经济和更环保

的方案，因为可获得没有或至少具有更少光学缺陷和/或表面缺陷的涂层，尽管如此，却不需要经过生产这样的涂层和优化它们的上述有利性质通常必要的整个涂布和烘烤操作，特别不需要以较高成本和不便性分析所得涂层的所需性质以便评估所研究的性质的任何可能的改进。这从经济和环境角度看尤其有利，因为这一程序在常规方法内原本通常必须重复多次直至实现该涂层的受研究的性质的所需改进。因此，在这方面，本发明的方法成本更低和不便程度更低，并特别具有优于相应的常规方法的(时间)经济和资金优势。

[0019] 特别令人惊讶地发现，可通过实施本发明的方法中的步骤(3)，换言之通过降低在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度而在技术上实现关于防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的形成倾向和/或发生率的上述优点，这些长丝长度的测定在步骤(2)内进行。通过本发明的方法，令人惊讶地有可能基于涂料组合物(BZ1)的这些测定的平均长丝长度实现这些平均长丝程度的降低并因此就制成的涂层部分而言至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的发生率。在此作为比较的是通过相同方法但没有实施步骤(3)时制成的涂层。已经令人惊讶地发现，在雾化时形成并位于旋转雾化器的钟形杯的钟形边缘的长丝的平均长丝长度与上述光学缺陷和/或表面缺陷的发生率相关联，和/或与它们的预防/减少相关联。平均长丝长度越小，缺陷发生率越低。因此可能的是，根据在雾化中形成的平均长丝长度，能够控制制成的涂层的所得性质，如光学性质和/或表面性质，特别是防止或至少降低光学缺陷和/或表面缺陷的发生率。通过本发明的方法，换言之，基于对涂料组合物(BZ1)的雾化行为的研究、由此形成的长丝的平均长丝长度的测定和这些平均长丝长度的降低，有可能改进最终涂层的性质，尤其是就针孔发生率、浑浊发生率、平整度和/或外观的优化而言。已经令人惊讶地发现，特别地，确定的平均长丝长度与现有技术中已知的其它技术(如CaBER测量)相比更好地与这些性质相关联。

[0020] 进一步发现，在本发明的方法的步骤(2)中指出的平均长丝长度的测定中，充分考虑了在可用于生产涂层的涂料组合物，如涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时发生的拉伸粘度的影响。这特别是因为用这种测定可考虑较高的拉伸速率，即最多100 000s^{-1}的拉伸速率，因此是比用于测定拉伸粘度的常规CaBER测量的情况中高的拉伸速率，对于常规CaBER测量，尤其在底色漆材料的情况下，只能实现最多1000s^{-1}的拉伸速率，因此平均长丝长度的测定在上述较高拉伸速率下进行。通过本发明的方法，不同于常规CaBER方法，即使在用于测定本发明的方法的步骤(2)中指出的平均长丝长度的旋转雾化时将钟形杯设定在仅较低旋转速度(转速)下，也实现和考虑了出现的更高拉伸粘度和更高拉伸速率。此外，本发明的方法有可能考虑在旋转雾化过程中除剪切速率和拉伸速率外还出现的横向流。在用于研究剪切流变学或拉伸流变学的任何常规已知方法中都没有考虑这样的横向流。因此，在本发明的方法中有可能在单一方法内充分考虑剪切流变学和拉伸流变学以及交叉流的出现，并且不使用只能捕捉单一要素(剪切流变学或拉伸流变学)的技术。

[0021] 进一步令人惊讶地发现，特别在步骤(1)中用作涂料组合物(BZ1)的水性底色漆材料的情况下，其中存在的颜料，尤其是效果颜料，如铝效果颜料随着它们相对于底色漆材料的总重量计的分数提高，导致至少在雾化中形成的位于钟形杯的钟形边缘的那些长丝的长丝长度的缩短(换言之导致较低的平均长丝长度)。较低的平均长丝长度导致这些长丝在钟形杯边缘的寿命较短。这种类型的较小平均长丝长度又意味着所用涂料组合物的“较细”雾化。最大程度地精细雾化是理想的，因为其为在施加所用涂料组合物后形成的膜带来较低

湿度，换言之湿度较低的外观。技术人员知道太高湿度会导致不想要地发生爆孔(pops)和/或针孔，导致较差的色度和/或随角异色性(flop)，和/或导致浑浊的出现。这一技术效果，即随着涂料组合物中的颜料分数提高，在钟形杯的钟形边缘出现平均长丝长度较低的长丝，和相关的有利性质(如降低的湿度)，是更加令人惊讶的，因为通过相同涂料组合物的对比CaBER测量，已测定随着颜料分数提高，这些长丝的寿命更长和因此平均长丝长度更高，这又理应导致不想要的更高湿度。但是，在本发明的方法的步骤(4)中使用涂料组合物(BZ1)获得的膜的湿度研究已证实关于湿度的这些结果。这表明通过本发明的方法在这方面获得的结果比基于对比CaBER测量获得的结果更高度符合实际条件。换言之，仅依赖于CaBER测量可能导致对实践中实际出现的情形的不正确评估，更特别导致与基于通过本发明的方法获得的结果相反的不正确行为。

[0022] 详述

[0023] 在基底上生产涂层(B1)的方法

[0024] 本发明的在基底上生产至少一个涂层(B1)的方法包括至少步骤(1)至(5)。

[0025] 涂层(B1)优选是在基底上的多层漆体系的一部分。涂层(B1)优选代表在基底上的多层漆体系的底色漆(basecoat)。所用基底优选是预涂基底。

[0026] 通过本发明的方法，至少将涂层(B1)至少部分施加到基底上，优选覆盖基底的至少一个表面，优选完全覆盖。

[0027] 本发明的方法包括至少步骤(1)至(5)，但可任选也包括附加步骤。步骤(1)至(5)优选以数目顺序进行。在步骤(2)内，优选同步进行下面更详细描述的步骤(2a)和(2b)；也就是说，根据步骤(2b)的光学捕捉优选在步骤(2a)的实施过程中进行。

[0028] 任选地和优选地，在本发明的方法中，有可能将一种或多种附加涂料组合物施加到基底上，这些组合物各自优选不同于组合物(BZ1)并且彼此不同。特别如果组合物(BZ1)代表优选水性的底色漆材料，则有可能在实施步骤(4)之后(在湿压湿施加的情况下)或在实施步骤(5)之后施加至少一种附加涂料组合物，例如透明涂料(clearcoat)材料，特别是溶剂型透明涂料。透明涂料材料可以是商业透明涂料，其又通过常见技术施加，膜厚度也位于常见范围内，例如5至100微米。

[0029] 本发明的方法优选包括至少一个附加步骤(4a)，其在实施步骤(5)之前但在实施步骤(4)之后进行。步骤(4a)提出在实施步骤(5)之前将至少一种不同于涂料组合物(BZ1)的附加涂料组合物(BZ2)施加到根据步骤(4)获得的膜(F1)上，以产生膜(F2)，并对所得膜(F1)和(F2)共同施以步骤(5)。涂料组合物(BZ2)优选是透明涂料材料，更优选是溶剂型透明涂料材料。

[0030] 在施加透明涂料材料后，其可在室温(23℃)下闪蒸例如1至60分钟，并任选干燥。该透明涂料然后优选与施加的涂料组合物(BZ1)一起在步骤(5)内固化。在此，例如，发生交联反应以在基底上产生提供效果和/或提供颜色和效果的多层漆体系。

[0031] 在本发明的方法内，优选使用金属基底。但是，非金属基底，尤其是塑料基底原则上也有可能。所用基底可能已被涂布。如果要涂布金属基底，其优选在施加二道底漆(surfacer)和/或头二道底漆(primer-surfacer)和/或底色漆材料之前用电泳漆(electrocoat)涂布。如果涂布塑料基底，其优选在施加二道底漆(surfacer)和/或头二道底漆(primer-surfacer)和/或底色漆材料之前进一步预处理。最常用于此类预处理的方法

是火焰处理(flaming)、等离子体处理和电晕放电。优选使用火焰处理(flaming)。所用涂料组合物(BZ1)优选如上文提到是底色漆材料,更特别是水性底色漆材料。相应地,所得涂层(B1)优选是底色漆层。在这种情况下,在施加底色漆材料前,基底任选有可能含有至少一个上述涂层,即二道底漆(surfacer)和/或头二道底漆(primer-surfacer)和/或电泳漆(electrocoat)层。在这种情况下,所用基底优选具有电泳漆层(ETL),更优选通过电泳漆的阴极沉积施加的电泳漆层。

[0032] 步骤(1)

[0033] 本发明的方法的步骤(1)设想了提供涂料组合物(BZ1)。

[0034] 步骤(2)

[0035] 在本发明的方法的步骤(2)中,测定在根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度。

[0036] “旋转雾化”或“高速旋转雾化”的概念是技术人员已知的概念。这样的旋转雾化器具有旋转施加元件,其由于作用的离心力而将待施加的涂料组合物雾化成液滴形式的喷雾。施加元件在这种情况下优选是金属钟形杯。在通过雾化器旋转雾化的过程中,首先在钟形杯的边缘形成所谓的长丝,然后在雾化过程的进一步过程中继续进一步分裂成上述液滴,然后形成喷雾。长丝因此构成这些液滴的前体。长丝可通过它们的长丝长度(也称为“线长度”)和它们的直径(也称为“线直径”)描述和表征。当进行这种类型的旋转雾化时,充分考虑了发生的拉伸粘度。技术人员知道拉伸粘度ηe{\displaystyle\eta_{\mathrm{e}}}的概念,单位是帕斯卡-秒(Pa·s),作为材料在拉伸流动中的流阻的量度。测定拉伸粘度的技术同样是技术人员已知的。通常使用例如Thermo Scientific出售的所谓毛细管断裂拉伸流变仪(Capillary Breakup Extensional Rheometers)(CaBERs)测定拉伸粘度。通过相应的CaBER测量确定的拉伸粘度的较高值(即较高的拉伸阻力)意味着在雾化时形成的长丝的较高稳定性。长丝的稳定性越高,在它们进一步分裂成液滴以随后形成喷雾之前在雾化中出现的长丝的平均寿命(也称为线寿命(thread lifetime))越长。这种类型的较高平均长丝寿命常规上又与这些长丝的较高平均长丝长度相关。下面在方法描述中指出在拉伸实验中通过CaBER测量法测定线寿命,换言之长丝寿命的技术。

[0037] 在步骤(2)中,优选地,测定其平均长丝长度的长丝是位于构成旋转雾化中所用的旋转雾化器的施加元件的钟形杯的钟形杯边缘的长丝。

[0038] 优选通过实施至少下列方法步骤(2a)、(2b)和(2c)来测定步骤(2)中指出的平均长丝长度,具体如下

[0039] (2a)通过旋转雾化器雾化根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1),其施加元件是能够旋转的钟形杯,

[0040] (2b)通过至少一个摄像机光学捕捉通过根据步骤(2a)的雾化在钟形杯边缘形成的长丝,和

[0041] (2c)数字评估通过根据步骤(2b)的光学捕捉获得的光学数据,以得出在雾化中形成的位于钟形杯的钟形杯边缘的那些长丝的平均长丝长度。

[0042] 步骤(2a)

[0043] 在此,任选地,通过施加电压,雾化的涂料组合物(BZ1)可在钟形杯的边缘发生静电充电。

[0044] 钟形杯的旋转速度(转速)可调节。在本情况下,旋转速度优选为至少10 000转/分钟(rpm),最多70 000转/分钟。转速优选在15 000至70 000rpm的范围内,更优选在17 000至70 000rpm的范围内,更特别是18 000至65 000rpm或18 000至60 000rpm。在15 000转/分钟或更高的旋转速度下,这种类型的旋转雾化器,在本发明的意义上,优选被称为高速旋转雾化器。一般而言旋转雾化,特别是高速旋转雾化是汽车工业中普遍的。用于这些方法的(高速)旋转雾化器可购得;实例包括来自Dürr公司的**Ecobell®**系列的产品。这样的雾化器优选适用于汽车工业中使用的许多不同的涂料组合物的静电施加,如漆料(paints)的静电施加。特别优选用作本发明的方法内的涂料组合物(BZ1)的是底色漆材料,更特别是水性底色漆材料。涂料组合物(BZ1)可静电雾化,但不一定如此。在静电雾化的情况下,通过优选对要施加的涂料组合物直接施加电压,如高电压(直接充电),而在钟形杯边缘将通过离心力雾化的涂料组合物静电充电。

[0045] 在步骤(2a)的实施过程中,要雾化的涂料组合物(BZ1)的排料速率可调节。在步骤(2a)的实施过程中,用于雾化的涂料组合物(BZ1)的排料速率优选在50至1000mL/min的范围内,更优选在100至800mL/min的范围内,非常优选在150至600mL/min的范围内,更特别在200至550mL/min的范围内。

[0046] 在步骤(2a)的实施过程中,用于雾化的涂料组合物(BZ1)的排料速率优选在100至1000mL/min或200至550mL/min的范围内,和/或钟形杯的旋转速度优选在15 000至70 000转/分钟或15 000至60 000rpm的范围内。

[0047] 本发明的方法的步骤(2a)中所用的涂料组合物(BZ1)优选是底色漆材料,更优选水性底色漆材料,更特别是包含至少一种效果颜料的水性底色漆材料。

[0048] 根据步骤(2a)的雾化优选在100至1000ml/min的根据步骤(1)提供并打算用于雾化的涂料组合物(BZ1)的排料速率下进行和/或优选在15 000至70000转/分钟的钟形杯的旋转速度下进行。

[0049] 步骤(2b)

[0050] 本发明的方法的步骤(2b)在于通过至少一个摄像机光学捕捉在根据步骤(2a)雾化时在钟形杯边缘形成的长丝。

[0051] 换言之,在本发明的方法的步骤(2b)内,光学捕捉在钟形杯的钟形杯边缘处根据步骤(2a)的雾化过程,更特别是摄影,和/或制备相应的视频记录。由此可获得关于在雾化过程中在钟形杯边缘直接形成的长丝的分解的信息。

[0052] 用于实施步骤(2b)的摄像机优选是高速摄像机。这样的摄像机的实例是来自Photron Tokyo,Japan的**Fastcam®**系列的型号,例如**Fastcam®** SA-Z型号。

[0053] 优选通过所述至少一个摄像机实现根据步骤(2b)的光学捕捉,该摄像机记录钟形杯,更特别是钟形杯边缘的30 000至250 000个图像/秒,更优选40 000至220 000个图像/秒,再更优选50 000至200 000个图像/秒,非常优选60 000至180 000个图像,再更优选70 000至160 000个图像/秒,更特别是80 000至120 000个图像/秒。可变设定图像的分辨率。例如,每个图像512×256像素的分辨率是可能的。

[0054] 步骤(2c)

[0055] 本发明的方法的步骤(2c)提供了通过根据步骤(2b)的光学捕捉获得的光学数据的数字评估。这种数字评估的目标是测定在雾化过程中直接在钟形杯边沿上,即在钟形杯

边缘处形成的那些长丝的平均长丝长度。

[0056] 根据步骤(2c)的数字评估可通过根据步骤(2b)获得的光学数据，如在步骤(2b)内通过摄像机记录的图像和/或视频的图像分析和/或视频分析实现。

[0057] 步骤(2c)优选在来自软件，如基于MATLAB®代码的MATLAB®软件项目的支持下进行。

[0058] 根据步骤(2c)的数字评估优选包含根据步骤(2b)获得的光学数据的两个或更多个图像和/或视频加工阶段。优选使用在步骤(2b)中记录的图像的至少1000个图像，更优选至少1500个图像，非常优选至少2000个图像作为根据步骤(2c)的数字评估的光学数据基础。

[0059] 根据步骤(2c)的平均长丝长度的确认优选包括平均长丝长度的标准偏差。标准偏差可充分考虑所用涂料组合物(BZ1)在雾化过程中发生的任何不均匀性和/或不相容性。

[0060] 步骤(2c)优选又在多个阶段中进行。

[0061] 根据步骤(2c)的数字评估优选在至少六个阶段(a)至(f)中进行，具体地，

[0062] (a)在实施步骤(2b)后作为光学数据获得的图像通过高斯滤波器(Gaussian filter)平滑化(smoothing)，以从图像中除去钟形杯，

[0063] (b)根据阶段(a)平滑化的图像的二值化(binarization)和反转(inverting)，

[0064] (c)阶段(a)中使用的图像的二值化和由此二值化的图像添加到来自阶段(b)的反转图像上，以产生没有钟形杯边缘的二值化图像，和反转由此获得的图像，

[0065] (d)从根据阶段(c)获得的图像中除去液滴、碎裂长丝和没有位于钟形杯边缘的长丝，以得到其上留下的所有定位对象都是长丝的图像，

[0066] (e)从根据阶段(d)获得的图像中除去没有完全位于图像内的长丝，和

[0067] (f)在阶段(e)后留在图像中的所有长丝锥化(tapering)至它们的像素数、将各长丝的像素数相加、基于像素大小测定各长丝的长丝长度和确认测量的所有长丝整体的平均长丝长度。

[0068] 根据阶段(d)的除去优选如下实现：(i)测定位于图像中的所有对象(object)的所有斜边的长度、(ii)如果对这些对象确认的斜边值低于指定值h，则在图像上将对象标记为液滴和/或碎裂长丝，并清除这些对象，和(iii)基于它们在图像上的位置检验剩余对象，即长丝，是否位于钟形杯边缘，和清除并非如此的那些长丝。值h在此对应于15个像素(或300μm)。

[0069] 下面更详细阐释各个阶段。

[0070] 在第一个阶段(a)中，优选在记录的各自图像内除去钟形杯并用作数字评估的基础。为此，使用高斯滤波器将各图像平滑化到整个钟形杯，更特别是整个钟(bell)不再可见的程度。

[0071] 在第二个阶段(b)中，优选将由此平滑化的图像二值化和反转。

[0072] 在第三个阶段(c)中，优选将原始图像(即阶段(a)中所用的图像)二值化并与来自阶段(b)的反转图像加在一起。结果获得没有钟形边缘的二值化系列的图像，并优选将这一系列图像再反转以供进一步评估。

[0073] 在每种情况下特别为了更有效地将用于测量的长丝与图片背景区分而进行二值化。

[0074] 在第四个阶段(d)中，优选确定可将长丝与其它对象(如液滴)区分的条件。在此，首先，优选测定各自图片中的所有对象(包括长丝)的斜边，通过对象的x_{min}、x_{max}、y_{min}和y_{max}计算。通过MATLAB函数获得这些值，其报道了这些极值，因此对于各对象，在x方向上的相应x值，即x_{min}和x_{max}，和对于各对象，在y方向上的相应y值，即y_{min}和y_{max}。对象的斜边必须大于特定值h才能使其对象被视为长丝。值h在此对应于15个像素(或300μm)。因此，随后进行的评估不再考虑所有更小的对象，如液滴。此外，各对象必须具有位于钟形边缘(其在图像上已除去)紧邻的y值。y值在此对应于在y方向上位于指定距离上的值，各对象必须位于其上才能被视为位于钟形边缘的长丝。“紧邻”的概念在本文中被理解为是具有距钟形边缘不超过5个像素的距离和/或在钟形边缘下方最多5个像素的位置的y值。相应地，从长丝长度的测定评估中排除没有连接到钟形杯边缘的所有片段，特别是所有相对较长的片段，并且考虑的长丝只有位于钟形杯边缘的那些。

[0075] 在第五个阶段(e)中，优选检验在实施阶段(d)之后仍留在各自图片中的所有对象的最小x值是否大于0和最大x值是否小于256。在进一步的进程中仅考虑符合这一条件的对象。因此，评估的长丝只有完全位于记录的图像帧内的那些。优选将留在图片中的所有对象编号。

[0076] 在第六个阶段(f)中，优选逐一召集(called up)在阶段(e)后留下的所有对象并优选通过骨架方法(skeleton method)锥化(tapered)。这种方法是技术人员已知的。结果，各对象只有一个像素随后连向最多一个其它像素。随后，将每对象或长丝的像素数合计在一起。由于像素大小是已知的，可计算长丝的实际长度。这种图像评估法评估每图片大约15000个长丝。这在长丝长度的测定中确保高统计基础。由对研究的长丝由此确认的所有长丝长度，结果获得这些长丝的平均长丝长度。以这种方式，获得在雾化时形成的位于钟形杯的钟形杯边缘的那些长丝的平均长丝长度。

[0077] 步骤(3)

[0078] 在本发明的方法的步骤(3)中，降低根据步骤(2)测定的在涂料组合物(BZ1)的旋转雾化时形成的长丝的平均长丝长度。

[0079] 优选通过根据步骤(1)提供的涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整实现根据步骤(3)的平均长丝长度的降低。

[0080] 涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的这种调整优选包括选自下列参数的调整的至少一个调整：

[0081] (i)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的基料(binder)组分(a)存在的至少一种聚合物的量，

[0082] (ii)用至少一种与其不同的聚合物至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的基料组分(a)存在的至少一种聚合物，

[0083] (iii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量，

[0084] (iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料，和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料，

[0085] (v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/

或其中存在的水的量，

[0086] (vi)用至少一种与其不同的有机溶剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂，

[0087] (vii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂的量，

[0088] (viii)用至少一种与其不同的添加剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂，和/或加入至少一种与其不同的附加添加剂，

[0089] (ix)改变用于制备涂料组合物(BZ1)的组分的添加顺序，和/或

[0090] (x)提高或降低在制备涂料组合物(BZ1)时的混合的能量输入。

[0091] 通过参数(v)，特别有可能提高或降低涂料组合物(BZ1)的喷雾粘度。参数(vii)和/或(viii)特别包含替代和/或添加作为添加剂的增稠剂，或改变它们在(BZ1)中的量。下面在组分(d)的情形中更详细描述这样的增稠剂。参数(i)和/或(ii)特别包含替代和/或添加基料，或改变它们在(BZ1)中的量。下面更详细阐释基料的概念。其也包括交联剂。相应地，参数(i)和/或(ii)也包含交联剂和进入与交联剂的交联反应的基料成分的相对重量比的变化。参数(i)至(iv)特别包含替代和/或添加基料和/或颜料，或改变它们在(BZ1)中的量。相应地，这些参数(i)至(iv)也暗含(BZ1)内的颜料/基料比的变化。

[0092] 涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整更优选包含选自下列参数的调整的至少一个调整：

[0093] (iii)提高或降低，特别是提高，作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量，特别是效果颜料的量，

[0094] (iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料，和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料，特别是用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料，该颜料在每种情况下优选是效果颜料(effect pigment)，

[0095] (v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/或其中存在的水的量，优选提高作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在于其中的水的量，和/或优选降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂的量，

[0096] (vii)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂的量，和/或

[0097] (viii)用至少一种与其不同的添加剂至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(d)存在的至少一种添加剂，和/或加入至少一种与其不同的附加添加剂。

[0098] 涂料组合物(BZ1)的配方内的至少一个参数的调整非常优选包含选自下列参数的调整的至少一个调整：

[0099] (iii)提高或降低，特别是提高，作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料和/或填料的量，特别是效果颜料的量，

[0100] (iv)用至少一种与其不同的填料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种填料，和/或用至少一种与其不同的颜料至少部分替代作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料，特别是用至少一种与其不同的颜料至少部分替代

作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料,该颜料在每种情况下优选是效果颜料,和/或

[0101] (v)提高或降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂和/或其中存在的水的量,优选提高作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在于其中的水的量,和/或优选降低作为涂料组合物(BZ1)中的组分(c)存在的至少一种有机溶剂的量。

[0102] 根据(iii),优选实现作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料或多种颜料的量的提高或降低以使由该提高或降低得到的颜料含量与进行这种参数调整(iii)前涂料组合物(BZ1)的颜料含量相差最多±10重量%,更优选最多±5重量%。

[0103] 根据参数调整(iv),优选进行作为涂料组合物(BZ1)中的组分(b)存在的至少一种颜料的至少部分替代,以使在参数调整(iv)之前存在于(BZ1)中的所述至少一种颜料仅被至少一种与其基本相同的颜料至少部分替代。

[0104] 在本发明的意义上与效果颜料有关的术语“基本相同的颜料”被理解为是指作为第一条件,适合至少部分替代的效果颜料具有在至少80重量%,优选至少85重量%,更优选至少90重量%,非常优选至少95重量%,更特别是至少97.5重量%的程度上(在每种情况下基于它们的总重量计),但优选在每种情况下在小于100重量%的程度上与涂料组合物(BZ1)中的效果颜料相同的化学组成。

[0105] 例如如果它们在每种情况下都是铝效果颜料但具有不同涂层-例如在一种情况下是铬化(chromation)在另一种情况下是硅酸盐涂层,或在一种情况下被涂布在另一种情况下未涂布,则效果颜料基本相同。在本发明的意义上与效果颜料有关的“基本相同的颜料”的另一附加条件在于效果颜料的平均粒度彼此相差最多±20%,优选最多±15%,更优选最多±10%。平均粒度是通过根据ISO 13320(日期:2009)的激光衍射测定的实测平均粒径的算术数值平均值($d_{N,50\%}$;基于数量的中值)。下面进一步和更详细地阐述效果颜料本身的概念。

[0106] 在本发明的意义上与着色颜料有关的术语“基本相同的颜料”被理解为是指作为第一条件,适合至少部分替代的着色颜料在它们的色品上与参数调整(iv)之前存在于涂料组合物(BZ1)中的着色颜料彼此相差最多±20%,优选最多±15%,更优选最多±10%,更特别是最多±5%。

[0107] 色品(chromaticity)在此是指

[0108] a,b色品CIE 1976(CIELAB色品):$C^*_{ab} = \left[(a^*)^2 + (b^*)^2\right]^{1/2}$

[0109] 并根据DIN EN ISO 11664-4(日期:2012年6月)测定。在本发明的意义上与着色颜料有关的“基本相同的颜料”的另一附加条件在于着色颜料的平均粒度彼此相差最多±20%,优选最多±15%,更优选最多±10%。平均粒度是通过根据ISO 13320(日期:2009)的激光衍射测定的实测平均粒径的算术数值平均值($d_{N,50\%}$)。下面进一步和更详细地阐述着色颜料本身的概念。

[0110] 步骤(4)

[0111] 本发明的方法的步骤(1)提出至少将在步骤(3)后获得的具有降低的平均长丝长度的涂料组合物(BZ1)施加到基底上以形成至少一个膜(F1)。

[0112] 步骤(4)中的施加,尤其如果(BZ1)是底色漆材料,可以汽车工业中常规的膜厚度

进行，例如5至100微米，优选5至60微米，尤其优选5至30微米，最优选5至20微米。

[0113] 根据步骤(4)的施加优选通过雾化，如气动雾化或旋转雾化，尤其是通过在步骤(3)后获得的涂料组合物(BZ1)的旋转雾化进行。

[0114] 如果步骤(4)通过旋转雾化进行，联系步骤(2a)特此提到和描述的实施方案同样在此适用于步骤(4)。“气动雾化”的概念和用于这一用途的气动雾化器同样是技术人员已知的。

[0115] 如上文已经提到，本发明的方法包括至少一个附加步骤(4a)，其在实施步骤(5)之前但在实施步骤(4)之后进行。步骤(4a)提出在实施步骤(5)之前将至少一种不同于涂料组合物(BZ1)的附加涂料组合物(BZ2)施加到根据步骤(4)获得的膜(F1)上，以产生膜(F2)，并对所得膜(F1)和(F2)共同施以步骤(5)。涂料组合物(BZ2)优选是透明涂料材料，更优选溶剂型透明涂料材料。在已施加透明涂料材料后，其可在室温(23℃)下闪蒸例如1至60分钟，并任选干燥。该透明涂料然后优选与施加的涂料组合物(BZ1)一起在步骤(5)内固化。

[0116] 步骤(5)

[0117] 在本发明的方法的步骤(5)中，至少对通过根据步骤(4)将涂料组合物(BZ1)施加到基底上而形成的所述至少一个膜(F1)进行物理固化、化学固化和/或辐射固化，以在基底上产生涂层(B1)。

[0118] 物理固化的概念在此优选涵盖热固化，即根据步骤(4)施加的所述至少一个膜(F1)的烘烤。在烘烤前优选通过已知技术干燥。例如，优选的(单组分)底色漆材料可在室温(23℃)下闪蒸1至60分钟，随后优选在30至90℃的可能轻微升高的温度下固化。闪蒸(Flashing off)和干燥在本发明中是指蒸发有机溶剂和/或水，以使漆更干燥，但尚未固化或尚未形成完全交联的涂膜。固化，换言之烘烤，优选在30至200℃，如60至150℃的温度下热实现。塑料基底的涂布基本类似于金属基底。但是，在此，通常在30至90℃的低得多的温度下发生固化。

[0119] 优选通过合适的可交联官能团的交联反应实现化学固化，可交联官能团优选是用作基料(a)的聚合物的一部分。在此考虑技术人员已知的任何常规的可交联官能团。特别地，可交联官能团选自羟基、氨基、羧酸基团、异氰酸酯、多异氰酸酯和环氧基。化学固化优选与物理固化结合进行。

[0120] 用于辐射固化的合适的辐射源的实例是低压、中压和高压汞灯，以及荧光灯管、脉冲辐射发射器、金属卤化物辐射发射器(卤素灯)、激光器、LEDs和此外，电子闪光灯装置以便能够不用光引发剂进行辐射固化，或准分子发射器。通过暴露于高能辐射，即紫外线辐射或日光，或通过用高能电子轰击实现辐射固化。在紫外线固化的情况下对交联而言通常足够的辐射剂量在80至3000mJ/cm^2的范围内。当然也可能使用多个辐射源进行固化，例如2至4个。这些辐射源也可各自在不同波长范围发射。

[0121] 根据本发明使用的涂料组合物

[0122] 以下实施方案不仅涉及本发明的方法，还涉及本发明的涂层(B1)，下面进行更详细的描述。下述实施方案特别涉及所用的涂料组合物(BZ1)。

[0123] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含

[0124] • 至少一种可用作基料的聚合物作为组分(a)，

[0125] • 至少一种颜料和/或至少一种填料作为组分(b)，和

[0126] • 水和/或至少一种有机溶剂作为组分(c)。

[0127] 在本发明的意义上,尤其关于根据本发明使用的涂料组合物,术语“包含”或“包括”优选具有“由…组成”的含义。关于根据本发明使用的涂料组合物,例如,其不仅可包含组分(a)、(b)和(c),还包含下文指定的一种或多种其它任选组分,如组分(d)。所有这些组分可各自以如下文指定的它们的优选实施方案存在。

[0128] 根据本发明使用的涂料组合物优选是可用于汽车工业的涂料组合物。在此有可能使用可用作OEM漆体系的一部分的涂料组合物,和可用作修补漆体系的一部分的涂料组合物。可用于汽车工业的涂料组合物的实例是电泳漆材料(electrocoat materials)、底漆(primers)、二道底漆(surfacers)、底色漆材料,尤其是水基底色漆材料(waterborne basecoat materials)(水性底色漆材料(aqueous basecoat materials)),面漆(topcoat)材料,包括透明涂料材料,尤其是溶剂型透明涂料材料。水基底色漆材料的使用特别优选。

[0129] 底色漆材料的概念是技术人员已知的并定义在例如**Römpp** Lexikon,Lacke und Druckfarben,Georg Thieme Verlag,1998,第10版,第57页中。底色漆材料因此更特别是在汽车涂装和普通工业涂装中使用的提供颜色和/或提供颜色和光学效果的中间涂层材料。其通常施加到已用二道底漆(surfacer)或底漆(primer)预处理的金属或塑料基底上,有时直接施加到塑料基底上。其它可能的基底包括现有漆面,可能另外需要预处理(例如通过砂纸打磨)。现在完全常规的是施加多于一层底色漆。在这样的情况下,相应地,第一底色漆层构成第二底色漆层的基底。为了保护底色漆特别免受环境影响,在其上施加至少一层附加透明涂料。水基底色漆材料是水性底色漆材料,其中基于水基底色漆材料内的以重量%计的水和有机溶剂的总重量计,水的分数大于有机溶剂的分数。

[0130] 根据本发明使用的涂料组合物中存在的所有组分,如组分(a)、(b)和(c)和任选一种或多种下文指定的附加任选组分的以重量%计的分数合计为基于涂料组合物的总重量计100重量%。

[0131] 根据本发明使用的涂料组合物的固含量优选在10至45重量%,更优选11至42.5重量%,非常优选12至40重量%,更特别是13至37.5重量%的范围内,在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。固含量,即不挥发分分数,根据下述方法测定。

[0132] 组分(a)

[0133] 术语“基料”在本发明的意义上根据DIN EN ISO 4618(德文版,日期:2007年3月)优选是指组合物(如根据本发明使用的涂料组合物)的不挥发分-对成膜负责的那些,其包含的颜料和/或填料除外。不挥发分可根据下述方法测定。基料成分因此是对组合物(如根据本发明使用的涂料组合物)的基料含量做出贡献的任何组分。一个实例是底色漆材料,如水性底色漆材料,其包含至少一种可作为组分(a)用作基料的聚合物,例如下述SCS聚合物;交联剂,如三聚氰胺树脂;和/或聚合物添加剂。

[0134] 特别优选用作组分(a)的是所谓的种子-核-壳聚合物(SCS聚合物)。这样的聚合物和包含这样的聚合物的水性分散体是例如WO 2016/116299A1中已知的。该聚合物优选是(甲基)丙烯酸系共聚物((meth)acrylic copolymer)。该聚合物优选以水性分散体的形式使用。尤其优选用作组分(a)的是可通过烯属不饱和单体的三种单体混合物(A)、(B)和(C)(优选彼此不同)在水中的优选相继自由基乳液聚合制备的具有100至500nm的平均粒度的聚合物,其中

[0135] 混合物(A)包含至少50重量％的具有在25℃下小于0.5g/l的水溶解度的单体，且由混合物(A)制备的聚合物具有10至65℃的玻璃化转变温度，

[0136] 混合物(B)包含至少一种多不饱和单体，且由混合物(B)制备的聚合物具有-35至15℃的玻璃化转变温度，且

[0137] 由混合物(C)制备的聚合物具有-50至15℃的玻璃化转变温度，

[0138] 且其中

[0139] i.首先使混合物(A)聚合，

[0140] ii.然后在i.中制备的聚合物存在下使混合物(B)聚合，和

[0141] iii.此后在ii.中制备的聚合物存在下使混合物(C)聚合。

[0142] 该聚合物的制备包含烯属不饱和单体的三种混合物(A)、(B)和(C)在每种情况下在水中的相继自由基乳液聚合。其因此是多级自由基乳液聚合，其中i.首先使混合物(A)聚合，然后ii.在i.中制备的聚合物存在下使混合物(B)聚合和进一步地，iii.在ii.中制备的聚合物存在下使混合物(C)聚合。所有三种单体混合物因此通过在每种情况下分开进行的自由基乳液聚合作用(即阶段或聚合阶段)聚合，这些阶段相继进行。在时间上，这些阶段可一个紧随另一个进行。同样可能的是，在一个阶段结束后，将所涉反应溶液储存一段时间和/或转移到不同的反应容器中，并仅在其后进行下一阶段。聚合物的制备优选不包含除单体混合物(A)、(B)和(C)的聚合外的聚合步骤。

[0143] 混合物(A)、(B)和(C)是烯属不饱和单体的混合物。合适的烯属不饱和单体可以是单烯属或多烯属不饱和的。合适的单烯属不饱和单体的实例特别包括基于(甲基)丙烯酸酯的单烯属不饱和单体、含烯丙基的单烯属不饱和单体和其它含乙烯基的单烯属不饱和单体，例如乙烯基芳族单体。术语(甲基)丙烯酸系((meth)acrylic)或(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)对本发明而言既包含甲基丙烯酸酯又包含丙烯酸酯。优选至少使用，尽管不一定只使用，基于(甲基)丙烯酸酯的单烯属不饱和单体。

[0144] 混合物(A)包含至少50重量％，优选至少55重量％的具有在25℃下小于0.5g/l的水溶解度的烯属不饱和单体。一种这样的优选单体是苯乙烯。通过下述方法测定单体的水溶解度。单体混合物(A)优选不含羟基官能单体。单体混合物(A)同样优选不含酸官能单体。单体混合物(A)非常优选完全不含具有含杂原子的官能团的单体。这意味着如果存在杂原子，其仅以桥连基的形式存在。这是例如具有烷基作为基团R的上述基于(甲基)丙烯酸酯的单烯属不饱和单体中的情况。单体混合物(A)优选仅包含单烯属不饱和单体。单体混合物(A)优选包含至少一种具有烷基的(甲基)丙烯酸的单不饱和酯和至少一种含有乙烯基并具有布置在乙烯基上的芳族基团或混合饱和脂族-芳族基团的单烯属不饱和单体，在这种情况下该基团的脂族部分是烷基。选择混合物(A)中存在的单体以使由它们制备的聚合物具有10至65℃，优选30至50℃的玻璃化转变温度。此处的玻璃化转变温度可通过下述方法测定。在阶段i.中通过单体混合物(A)的乳液聚合制成的聚合物也被称为种子。种子优选具有20至125nm的平均粒度(通过如下所述的动态光散射测量；参见测定方法)。

[0145] 混合物(B)包含至少一种多烯属不饱和单体，优选至少一种二烯属不饱和单体。一种相应的优选单体是己二醇二丙烯酸酯。单体混合物(B)优选不含羟基官能单体。单体混合物(B)同样优选不含酸官能单体。单体混合物(B)非常优选完全不含具有含杂原子的官能团的单体。这意味着如果存在杂原子，其仅以桥连基的形式存在。这是例如具有烷基作为基团

R的上述基于(甲基)丙烯酸酯的单烯属不饱和单体中的情况。除所述至少一种多烯属不饱和单体外,单体混合物(B)还优选至少包括下列单体:首先,具有烷基的(甲基)丙烯酸的至少一种单不饱和酯,和其次至少一种含有乙烯基并具有位于乙烯基上的芳族基团或混合饱和脂族-芳族基团的单烯属不饱和单体,在这种情况下该基团的脂族部分是烷基。多不饱和单体的比例优选为单体混合物(B)中的单体总摩尔量的0.05至3摩尔%。选择混合物(B)中存在的单体以使由其制成的聚合物具有-35至15℃,优选-25至+7℃的玻璃化转变温度。此处的玻璃化转变温度可通过下述方法测定。在阶段ii.中在种子存在下通过单体混合物(B)的乳液聚合制成的聚合物也被称为核。因此,在阶段ii.后,所得聚合物包含种子和核。在阶段ii.后获得的聚合物优选具有80至280nm,优选120至250nm的平均粒度(通过如下所述的动态光散射测量;参见测定方法)。

[0146] 选择混合物(C)中存在的单体以使由其制成的聚合物具有-50至15℃,优选-20至+12℃的玻璃化转变温度。这种玻璃化转变温度可通过下述方法测定。优选选择混合物(C)的烯属不饱和单体以使包含种子、核和壳的所得聚合物具有10至25的酸值。相应地,混合物(C)优选包含至少一种α-β不饱和羧酸,尤其优选(甲基)丙烯酸。附加地或替代性地优选选择混合物(C)中的烯属不饱和单体以使包含种子、核和壳的所得聚合物具有0至30,优选10至25的OH值。所有上述酸值和OH值是在所用单体混合物的整体基础上计算的值。单体混合物(C)优选包含至少一种α-β不饱和羧酸和具有被羟基取代的烷基的(甲基)丙烯酸的至少一种单不饱和酯。特别优选地,单体混合物(C)包含至少一种α-β不饱和羧酸、具有被羟基取代的烷基的(甲基)丙烯酸的至少一种单不饱和酯和具有烷基的(甲基)丙烯酸的至少一种单不饱和酯。当本发明提到烷基而没有进一步细说时,这始终是指无官能团和杂原子的纯烷基。在阶段iii.中通过单体混合物(C)在种子和核存在下的乳液聚合制成的聚合物也被称为壳。因此在阶段iii.后获得包含种子、核和壳的聚合物,换言之,聚合物(b)。在其制备后,聚合物(b)具有100至500nm,优选125至400nm,非常优选130至300nm的平均粒度(通过如下所述的动态光散射测量;参见测定方法)。

[0147] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含1.0至20重量%,更优选1.5至19重量%,非常优选2.0至18.0重量%,更特别是2.5至17.5重量%,最优选3.0至15.0重量%的组分(a)(如至少一种SCS聚合物)的分数,在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。可通过测定包含组分(a)的水性分散体的固含量(也称为不挥发分、固体分或固体分数)来测定和规定涂料组合物内的组分(a)的分数。

[0148] 附加地或替代性地,优选附加地,除作为组分(a)的所述至少一种上述SCS聚合物外,根据本发明使用的涂料组合物还可包含至少一种不同于SCS聚合物的聚合物作为组分(a)的基料,更特别是选自如下的至少一种聚合物:聚氨酯、聚脲、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯和/或指定聚合物的共聚物,更特别是聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯和/或聚氨酯-聚脲。

[0149] 优选的聚氨酯描述在例如德国专利申请DE 199 48 004 A1第4页第19行至第11页第29行(聚氨酯预聚物B1)、欧洲专利申请EP 0 228 003 A1第3页第24行至第5页第40行、欧洲专利申请EP 0 634 431 A1第3页第38行至第8页第9行和国际专利申请WO 92/15405第2页第35行至第10页第32行中。

[0150] 优选的聚酯描述在例如DE 4009858 A1第6栏第53行至第7栏第61行和第10栏第24行至第13栏第3行,或WO 2014/033135 A2第2页第24行至第7页第10行以及第28页第13行至

第29页第13行中。

[0151] 优选的聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯共聚物((甲基)丙烯酸化聚氨酯)和它们的制备描述在例如WO 91/15528 A1第3页第21行至第20页第33行以及DE 4437535 A1第2页第27行至第6页第22中。

[0152] 优选的聚氨酯-聚脲共聚物是聚氨酯-聚脲粒子,优选具有40至2000nm的平均粒度的那些,其中聚氨酯-聚脲粒子在每种情况下在已反应形式下包含至少一种含有异氰酸酯基团并包含阴离子基团和/或可转化成阴离子基团的基团的聚氨酯预聚物,以及至少一种含有两个伯氨基和一个或两个仲氨基的多胺。这样的共聚物优选以水性分散体的形式使用。这些类型的聚合物原则上可通过例如多异氰酸酯与多元醇以及多胺的常规加聚制备。如下所述测定这样的聚氨酯-聚脲粒子的平均粒度(通过如下所述的动态光散射测量;参见测定方法)。

[0153] 不同于SCS聚合物的此类聚合物在涂料组合物中的分数优选小于SCS聚合物的分数。所述聚合物优选是羟基官能的,尤其优选具有15至200mg KOH/g,更优选20至150mg KOH/g的OH值。

[0154] 根据本发明使用的涂料组合物特别优选包含至少一种羟基官能聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯共聚物;它们更优选包含至少一种羟基官能聚氨酯聚(甲基)丙烯酸酯共聚物以及至少一种羟基官能聚酯以及任选地,优选羟基官能聚氨酯-聚脲共聚物。

[0155] 除SCS聚合物外,作为组分(a)的基料的附加聚合物的分数可广泛变化并优选在1.0至25.0重量%,更优选3.0至20.0重量%,非常优选5.0至15.0重量%的范围内,在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0156] 该涂料组合物可进一步包含至少一种常规的典型交联剂。如果其包含交联剂,所涉物类优选是至少一种氨基树脂和/或至少一种封闭型或自由多异氰酸酯,优选氨基树脂。在氨基树脂中,三聚氰胺树脂特别优选。如果该涂料组合物包含交联剂,这些交联剂,更特别是氨基树脂和/或封闭型或自由多异氰酸酯,更优选氨基树脂,再优选三聚氰胺树脂的分数优选在0.5至20.0重量%,更优选1.0至15.0重量%,非常优选1.5至10.0重量%的范围内,在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。交联剂的分数优选小于涂料组合物中的SCS聚合物的分数。

[0157] 组分(b)

[0158] 技术人员熟悉术语“颜料”和“填料”。

[0159] 术语“填料”是技术人员从例如DIN 55943(日期:2001年10月)中已知的。“填料”在本发明的意义上优选是基本上,优选完全不溶于根据本发明使用的涂料组合物(例如水基底色漆材料)并特别用于增加体积的组分。“填料”在本发明的意义上优选在其折射率上不同于“颜料”,填料的折射率<1.7。技术人员已知的任何常规填料可用作组分(b)。合适的填料的实例是高岭土、白云石、方解石、白垩、硫酸钙、硫酸钡、石墨、硅酸盐如硅酸镁,尤其是相应的页硅酸盐如水辉石、膨润土、蒙脱石、滑石和/或云母、二氧化硅,尤其是气相二氧化硅(fumed silica),氢氧化物如氢氧化铝或氢氧化镁,或有机填料如纺织纤维、纤维素纤维、聚乙烯纤维或聚合物粉末。

[0160] 术语“颜料”同样是技术人员从例如DIN 55943(日期:2001年10月)中已知的。“颜料”在本发明的意义上优选是指基本上,优选完全不溶于根据本发明使用的涂料组合物(例

如水基底色漆材料)的粉末或薄片形式的组分。这些“颜料”优选是由于它们的磁性、电性质和/或电磁性质而可用作颜料的着色剂和/或物质。颜料优选在其折射率上不同于“填料”，颜料的折射率≥1.7。

[0161] 术语“颜料”优选包含着色颜料和效果颜料。

[0162] 技术人员熟悉着色颜料的概念。对本发明而言，术语“赋予颜色的颜料(color-imparting pigment)”和“着色颜料”可互换。在DIN 55943(日期:2001年10月)中涉及颜料的相应定义及其进一步的规范。所用着色颜料可包含有机和/或无机颜料。所用的特别优选的着色颜料是白色颜料、彩色颜料和/或黑色颜料。白色颜料的实例是二氧化钛、锌白、硫化锌和锌钡白。黑色颜料的实例是炭黑、铁锰黑和尖晶石黑。彩色颜料的实例是氧化铬、氧化铬水合物绿、钴绿、群青绿、钴蓝、群青蓝、锰蓝、群青紫、钴紫和锰紫、红色氧化铁、硫硒化镉、钼红和群青红、棕色氧化铁、混合棕、尖晶石相和刚玉相、和铬橙、黄色氧化铁、镍钛黄、铬钛黄、硫化镉、硫化镉锌、铬黄和钒酸铋。

[0163] 技术人员熟悉效果颜料的概念。相应的定义可见于例如**Römpp** Lexikon,Lacke und Druckfarben,Georg Thieme Verlag,1998,第10版,第176和471页。在DIN 55943(日期:2001年10月)中涉及笼统的颜料的定义及其进一步细说。效果颜料优选是提供光学效果或提供颜色和光学效果，尤其是光学效果的颜料。术语“提供光学效果和提供颜色的颜料”、“光学效果颜料”和“效果颜料”因此优选可互换。优选的效果颜料是例如薄片形(platelet-shaped)金属效果颜料，如片状(leaflet-like)铝颜料、金青铜、氧化青铜和/或氧化铁-铝颜料，珠光颜料，如珍珠质(pearl essence)、碱性碳酸铅、氯氧化铋和/或金属氧化物-云母颜料和/或其它效果颜料，如片状石墨、片状氧化铁、来自PVD膜的多层效果颜料，和/或液晶聚合物颜料。特别优选的是片状效果颜料，尤其是片状铝颜料和金属氧化物-云母颜料。

[0164] 根据本发明使用的涂料组合物(如水基底色漆材料)例如特别优选包括至少一种效果颜料作为组分(b)。

[0165] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含1至20重量%，更优选1.5至18重量%，非常优选2至16重量%，更特别是2.5至15重量%，最优选3至12重量%或3至10重量%的作为组分(b)的效果颜料的分数，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。涂料组合物中的所有颜料和/或填料的总分数优选在0.5至40.0重量%，更优选2.0至20.0重量%，非常优选3.0至15.0重量%的范围内，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0166] 涂料组合物中的组分(b)如至少一种效果颜料与组分(a)如至少一种SCS聚合物的相对重量比优选在4:1至1:4的范围内，更优选在2:1至1:4的范围内，非常优选在2:1至1:3的范围内，更特别在1:1至1:3或1:1至1:2.5的范围内。

[0167] 组分(c)

[0168] 根据本发明使用的涂料组合物优选是水性的。其优选是主要包含水(优选以至少20重量%的量)和更小分数(优选<20重量%的量)的有机溶剂作为其溶剂(即作为组分(c))的体系，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0169] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含至少20重量%，更优选至少25重量%，非常优选至少30重量%，更特别是至少35重量%的水分数，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0170] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含在20至65重量%的范围内，更优选在25至

60重量%的范围内，非常优选在30至55重量%的范围内的水分数，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0171] 根据本发明使用的涂料组合物优选包含在<20重量%的范围内，更优选在0至<20重量%的范围内，非常优选在0.5至<20重量%或至15重量%的范围内的有机溶剂分数，在每种情况下基于涂料组合物的总重量计。

[0172] 这样的有机溶剂的实例包括杂环、脂族或芳族烃、一元醇或多元醇，尤其是甲醇和/或乙醇，醚、酯、酮和酰胺，如N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、丁醇、乙基乙二醇和丁基乙二醇以及它们的乙酸酯、丁基二乙二醇、二乙二醇二甲基醚、环己酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、丙酮、异佛尔酮或其混合物。

[0173] 附加任选组分

[0174] 根据本发明使用的涂料组合物可任选进一步包含至少一种增稠剂(thickener)(也称为增稠试剂(thickening agent))作为组分(d)。这样的增稠剂的实例是无机增稠剂，例如金属硅酸盐，如页硅酸盐，和有机增稠剂，例如聚(甲基)丙烯酸增稠剂和/或(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物增稠剂、聚氨酯增稠剂以及聚合蜡。金属硅酸盐优选选自绿土(smectites)。绿土特别优选选自蒙脱土(montmorillonites)和水辉石(hectorites)。蒙脱土和水辉石更特别选自铝镁硅酸盐以及钠镁页硅酸盐和钠镁氟锂页硅酸盐。这些无机页硅酸盐例如以品牌名**Laponite®**出售。基于聚(甲基)丙烯酸酯的增稠剂和(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物增稠剂任选交联和/或用合适的碱中和。这样的增稠剂的实例是“碱溶胀性乳液”(alkali swellable emulsions，ASEs)及其疏水改性变体“疏水改性的碱溶胀性乳液”(HASEs)。这些增稠剂优选是阴离子型的。相应的产品如**Rheovis®** AS 1130可购得。基于聚氨酯的增稠剂(例如聚氨酯缔合型增稠剂)任选交联和/或用合适的碱中和。相应的产品如**Rheovis®** PU 1250可购得。合适的聚合蜡的实例包括基于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的任选改性的聚合蜡。一种相应的产品可以例如以**Aquatix®** 8421为名购得。

[0175] 根据所需用途，根据本发明使用的涂料组合物可包含一种或多种通常使用的添加剂作为附加组分(d)。例如，该涂料组合物可包含选自反应性稀释剂、光稳定剂、抗氧化剂、除气剂、乳化剂、滑爽添加剂、聚合抑制剂、自由基聚合引发剂、附着力促进剂、流动控制剂、成膜辅助剂、流挂控制剂(SCAs)、阻燃剂、缓蚀剂、干燥剂、杀生物剂和消光剂的至少一种添加剂。它们可以已知和常规比例使用。

[0176] 根据本发明使用的涂料组合物可使用常规和已知的混合方法和混合单元生产。

[0177] 本发明的涂层

[0178] 本发明的另一主题是位于基底上的至少一个涂层(B1)，这种涂层可根据本发明的方法获得。

[0179] 上文关于本发明的生产涂层(B1)的方法描述的所有优选实施方案也是与通过这种方法可获得的涂层(B1)有关的优选实施方案。

[0180] 相对于通过本发明的方法但没有实施步骤(3)时可获得的涂层，涂层(B1)优选具有数量较少的表面缺陷和/或光学缺陷。更特别地，相对于通过本发明的方法但没有实施步骤(3)时可获得的涂层，涂层(B1)具有改进的外观和/或改进的防针孔性(pinholing robustness)。

[0181] 优选地，表面缺陷和/或光学缺陷选自针孔、爆孔(pops)、流痕(runs)、浑浊(cloudiness)和/或外观(视觉方面)。如已经提到，涂层(B1)优选是底色漆，如水基底色漆，其又可能是多层漆体系的一部分。根据下述测定方法研究和评估针孔发生率：在涂层以0至40μm的膜厚度(干膜厚度)楔形施加(wedge application)到基底上之后计数针孔，分开计数0至20μm和>20至40μm的范围；结果标准化至200cm^{2}的面积；和求和以得出总数。优选仅单个针孔是一个缺陷。根据下述测定方法研究和评估爆孔发生率：根据DIN EN ISO 28199-3，第5节(日期：2010年1月)测定爆孔极限，即从涂层(如底色漆层)的该膜厚度开始出现爆孔。优选仅单个爆孔是一个缺陷。根据下述测定方法使用来自BYK-Gardner GmbH的cloud-runner仪器研究和评估浑浊发生率，作为浑浊的量度测定三个特征变量“mottling15”、“mottling45”和“mottling60”，相对于所用测量光源的反射角在15°、45°和60°的角度下测量；相应特征变量的值越高，浑浊越显著。根据下述测定方法研究和评估外观：在涂层以0至40μm的膜厚度(干膜厚度)楔形施加(wedge application)到基底上之后评估平整度，标记不同区域，例如10-15μm、15-20μm和20-25μm，并使用来自Byk-Gardner GmbH的Wave扫描仪器在这些膜厚度区域内进行研究和评估。在这种情况下将激光束以60°的角度射到受研究的表面上，并经10cm的测量距离，通过该仪器记录在短波区(0.3至1.2mm)和长波区(1.2至12mm)中的反射光的波动(长波＝LW；短波＝SW；数值越低，平整度越好)。根据下述测定方法研究和评估流痕发生率：根据DIN EN ISO 28199-3，第4节(日期：2010年1月)测定流痕倾向。优选地，当从相当于目标膜厚度的125％的膜厚度以下的膜厚度开始出现流痕时，发生缺陷。例如，如果目标膜厚度是12μm，如果在12μm+25％的膜厚度下，换言之在16μm下存在流痕，则发生缺陷。在此在每种情况下根据DIN EN ISO 2808(日期：2007年5月)，方法12A，优选使用来自ElektroPhysik的**MiniTest®**3100-4100仪器测定膜厚度。在所有情况下，所涉厚度在每种情况下是干膜厚度。

[0182] 技术人员从例如**Römpp** Chemie Lexikon,Lacke und Druckfarben,1998,第10版中获知术语“针孔”、“爆孔”、“流痕”和“平整度”。浑浊的概念同样是技术人员已知的。漆面的浑浊根据DIN EN ISO 4618(日期：2015年1月)被理解为是指由无规分布在表面上的颜色和/或光泽度不同的不规则区域造成的饰面的差异性外观。这种斑驳的不均匀性破坏饰面传达的均匀总体印象，并通常不理想。下面规定了测定浑浊的方法。浑浊以斑驳形式的上述区域为特征，相反，“条痕(streakiness)”的概念被理解为是由喷雾射流的重叠不良造成的现象，进而造成规则的条纹状的明暗区。下面规定测定条痕的方法。

[0183] 测定方法

[0184] 1.不挥发分(nonvolatile fraction)的测定

[0185] 根据DIN EN ISO 3251(日期：2008年6月)测定不挥发分(即固含量)。将1克样品称到预先干燥的铝盘中，并将带有样品的盘在干燥箱中在125℃下干燥60分钟，在干燥器中冷却，然后再称重。相对于所用样品的总量计的残留物相当于不挥发分。如果必要，可任选根据DIN 53219(日期：2009年8月)测定不挥发分的体积。

[0186] 2.数均分子量的测定

[0187] 除非另行规定，根据E.**Schröder**、G.Müller、K.-F.Arndt,"Leitfaden der Polymercharakterisierung"[Principles of polymer characterization],Akademie-

Verlag,Berlin,第47-54页,1982,使用型号10.00蒸气渗透压计(来自Knauer)在50℃下对在甲苯中的浓度系列测定数均分子量(M_n),使用二苯甲酮作为用于测定所用仪器的实验校准常数的校准物质。

[0188] 3.OH值和酸值的测定

[0189] OH值和酸值各自通过计算测定。

[0190] 4.SCS聚合物和聚氨酯-聚脲粒子的平均粒度的测定

[0191] 在基于DIN ISO 13321(日期:2004年10月)的方法中通过动态光散射(光子相关光谱学)(PCS)测定平均粒度。使用Malvern Nano S90(来自Malvern Instruments)在25±1℃下进行测量。该仪器覆盖3至3000nm的尺寸范围并配有在633nm的4mW He-Ne激光器。各样品用无粒子的去离子水作为分散介质稀释,然后在1毫升聚苯乙烯比色皿中在合适的散射强度下测量。使用数字相关器通过Zetasizer评估软件7.11(来自Malvern Instruments)进行评估。进行五次测量并在第二个新鲜制备的样品上重复测量。对于SCS聚合物,平均粒度是指测得的平均粒径的算术数值平均值(Z-平均均值;数值平均;$d_{N,50\%}$)。在这种情况下5次(5-fold)测定的标准偏差≤4%。对于可用的聚氨酯-聚脲粒子,平均粒度是指独立制品的平均粒度的算术体积平均值(V-平均均值;体积平均;$d_{V,50\%}$(基于体积的均值))。来自5次独立测量的体积平均值的最大偏差为±15%。用各自具有50至3000nm的核准粒度的聚苯乙烯标样进行验证。

[0192] 5.膜厚度的测定

[0193] 根据DIN EN ISO 2808(日期:2007年5月),方法12A,使用来自ElektroPhysik的**MiniTest®**3100-4100仪器测定膜厚度。

[0194] 6.针孔发生率和膜厚度相关平整度的评估

[0195] 为了评估针孔发生率和膜厚度相关平整度(film thickness-dependent leveling),根据下列通用程序制造楔形(wedge-format)多层漆体系:

[0196] 被标准阴极电泳漆(来自BASF Coatings GmbH的**CathoGuard®**800)涂布的具有30×50cm的尺寸的钢板在一条长边提供胶带(Tesaband,19mm),以允许在涂布后测定膜厚度差异。以0-40μm的目标膜厚度(干燥材料的膜厚度)作为楔形(wedge)静电施加水基底色漆材料。排料速率在此在300至400ml/min之间;ESTA钟的旋转速度在23 000至43 000rpm之间变化;下面在实验部分中指定具体选择的各施加参数的精确数值。在室温(18至23℃)下4-5分钟的闪蒸时间后,该体系在强制空气烘箱中在60℃下干燥10分钟。在除去胶带后,通过重力给料喷枪在干燥的水基底色漆膜上以40-45μm的目标膜厚度(干燥材料的膜厚度)手动施加商业双组分透明涂料材料(来自BASF Coatings GmbH的**ProGloss®**)。所得透明涂料膜在室温(18至23℃)下闪蒸10分钟;此后在强制空气烘箱中在140℃下固化另外20分钟。

[0197] 根据下列通用规程视觉评估针孔发生率:检查水基底色漆的干膜厚度,并且对于底色漆膜厚度楔形(thickness wedge),在钢板上标记0-20μm区域和从20μm至楔形末端的区域。在水基底色漆楔形的这两个单独区域中视觉评估针孔。计数每区域的针孔数。将所有结果标准化至200cm^2的面积,然后求和以得出总数。另外,如果适当,记录从此不再出现针孔的水基底色漆楔形的干膜厚度。

[0198] 根据下列通用规程评估膜厚度相关平整度:检查水基底色漆的干膜厚度,并且对

于底色漆膜厚度楔形，在钢板上标记不同区域，例如10-15μm、15-20μm和20-25μm。使用来自Byk-Gardner GmbH的Wave扫描仪器在预先确定的底色漆膜厚度区域内测定和评估膜厚度相关平整度。为此，将激光束以60°的角度射到受研究的表面上，并经10cm的测量距离，通过该仪器记录在短波区(0.3至1.2mm)和长波区(1.2至12mm)中的反射光的波动(长波＝LW;短波＝SW;数值越低，外观越好)。此外，作为在多层体系的表面中反射的图像的锐度的量度，通过该仪器测定特征参数“图像鲜映度”(distinctness of image,DOI)(数值越高，外观越好)。

[0199] 7.浑浊的测定

[0200] 为了测定浑浊，根据下列通用规程制造多层漆体系：

[0201] 通过双重施加用水基底色漆材料进一步涂布已被常规二道底漆(surfacer)体系涂布的具有32×60cm的尺寸的钢板;第一步骤中的施加以8-9μm的目标膜厚度静电进行，在第二步骤中，在室温下2分钟的闪蒸时间后，同样以4-5μm的目标膜厚度静电施加。在室温(18至23℃)下5分钟的进一步闪蒸时间后，所得水基底色漆膜在强制空气烘箱中在80℃下干燥5分钟。这两次底色漆施加都在43 000rpm的旋转速度和300ml/min的排料速率下进行。在干燥的水基底色漆膜上以40-45μm的目标膜厚度施加商业双组分透明涂料材料(来自BASF Coatings GmbH的ProGloss)。所得透明涂料膜在室温(18至23℃)下闪蒸10分钟;此后在强制空气烘箱中在140℃下固化另外20分钟。

[0202] 然后使用来自BYK-Gardner GmbH的cloud-runner仪器评估浑浊。该仪器输出参数，包括三个特征参数“mottling15”、“mottling45”和“mottling60”，它们可被视为在相对于所用测量光源的反射角在15°、45°和60°的角度下测得的浑浊的量度。数值越高，浑浊越显著。

[0203] 8.在拉伸实验中的线寿命的测定

[0204] 高速旋转雾化产生具有高拉伸分量的流。为了研究所用样品的拉伸行为，使用Haake CaBER 1仪器(来自Thermo Scientific)。样品在这种情况下位于两个平行板之间，它们具有6mm直径和距彼此2mm的距离。顶板随后在40ms内向上移动以使两个板之间的新距离为10mm。这产生由于毛细力而具有渐细直径的不稳定的液体线。通过高速摄像机以1000个图像/秒的图像速率和1024×1024像素的分辨率记录线直径(即长丝直径)。由线直径的演化测定该材料的拉伸流变性质。在此，对拉伸流具有相对较高阻力(也就是较高拉伸粘度)的材料是表现出相对较长的线寿命(长丝寿命)的那些。

[0205] 9.通过本发明的测定平均长丝长度的方法测定平均长丝长度

[0206] 通过Fastcam SA-Z高速摄像机(来自Photron Tokyo,Japan)以100 000个图像/秒的图像速率和512×256像素的分辨率记录在钟形边缘处的长丝分裂。图像分析使用每次记录2000个图像。首先，各个图像在多个步骤中加工以便能够评估长丝的长度。在第一工艺步骤中，从各自的图像中除去钟形边缘。为此，各图像通过高斯滤波器平滑化直至只有钟形边缘仍可见的程度。这些图像随后二值化和反转(a)。此后，将原始图像也二值化(b)并与反转图像(a)加在一起。结果获得没有钟形边缘的二值化系列的图像，并反转这一系列的图像(c)以供进一步评估。在下一步骤中，确定条件以可将长丝与其它对象区分。首先，测定所有对象的斜边，通过对象的x_{min}、x_{max}、y_{min}和y_{max}计算。对象的斜边必须大于指定值h才能使其对象被视为长丝。随后的评估不再考虑所有更小的对象，如液滴。此外，各对象必须具有位于

钟形边缘紧邻的y值。相应地，没有连接到钟形边缘的较长片段被排除用于长丝长度的评估。最后，剩余对象需要符合它们的最小x值大于0和最大x值小于256的条件。因此，评估的长丝只有完全位于记录的图像帧内的那些。逐一召集(called up)能够满足这四个条件的所有对象并使用骨架方法(skeleton method)锥化(tapered)。结果，各对象只有一个像素连向最多一个其它像素。随后，将每长丝的像素数合计在一起。由于像素大小是已知的，可计算长丝的实际长度。这种图像分析法评估每图片大约15 000个长丝。这确保用于长丝长度测定的高统计基础。

[0207] 10.可用于制备SCS聚合物的混合物(A)的单体的水溶解度的测定

[0208] 通过建立与水相上方的气体空间的平衡，测定单体的水溶解度(类似于参考文献X.-S.Chai、Q.X.Hou、F.J.Schork,Journal of Applied Polymer Science第99卷,1296-1301(2006))。为此，在20毫升气体空间样品管中，将指定体积的水，如2毫升与一定质量的各自单体混合，该质量如此大以致其不能溶解，或至少不能完全溶解在所选体积的水中。另外加入乳化剂(10ppm，基于样品混合物的总质量计)。为了获得平衡浓度，持续摇动该混合物。用惰性气体置换上部气相(supernatant gas phase)，因此再次建立平衡。在排出的气相中，(例如通过气相色谱法)测量待检测的物质的分数。可以通过作为曲线绘制气相中的单体分数测定水中的平衡浓度。一从该混合物中除去过量单体分数，该曲线的斜率就从几乎恒定值(S1)变成明显负斜率(S2)。在此在具有斜率S1的直线和具有斜率S2的直线的交点处达到平衡浓度。在25℃下进行所述测定。

[0209] 11.可分别由混合物(A)、(B)和(C)的单体获得的聚合物的玻璃化转变温度的测定

[0210] 在基于DIN 51005(日期:2005年8月)"Thermal Analysis(TA)-terms"和DIN 53765"Thermal Analysis-Dynamic Scanning Calorimetry(DSC)"(日期:1994年3月)的方法中实验测定玻璃化转变温度T_g。这涉及将15毫克样品称出到样品皿中并将该皿引入DSC仪器。冷却至起始温度，此后在50ml/min的惰性气体吹扫(N_2)下以10K/min的加热速率进行第一和第二测量运行，在测量运行之间冷却回起始温度。在比预期玻璃化转变温度低大约50℃至比预期玻璃化转变温度高大约50℃的温度范围内进行测量。根据DIN 53765，第8.1节记录的玻璃化转变温度是在第二测量运行中达到比热容变化的一半(0.5delta cp)时的温度。其由DSC图(热流量vs温度的曲线图)测定。其是对应于在玻璃化转变之前和之后的外推基线之间的中线与该测量曲线的交点的温度。为了有效估算在该测量中预期的玻璃化转变温度，可以使用已知的Fox方程。由于Fox方程代表基于均聚物的玻璃化转变温度和它们的重量份而不包括分子量的良好近似，其可用作允许技术人员在合成阶段通过几个目标导向试验设定所需玻璃化转变温度的有用工具。

[0211] 12.湿度的测定

[0212] 评估通过将涂料组合物(如水基底色漆材料)施加到基底上而形成的膜的湿度(wetness)。在这种情况下通过旋转雾化作为恒定层以所需目标膜厚度(干燥材料的膜厚度)，如在15μm至40μm的范围内的目标膜厚度，静电施加涂料组合物。排料速率在300至400ml/min之间，且旋转雾化器的ESTA钟的旋转速度在23 000至63 000rpm的范围内(下面在实验部分中在相关位置指定在每种情况下具体选择的施加参数的精确细节)。在施加结束后1分钟进行在基底上形成的膜的湿度的视觉评估。以1至5的标度记录湿度(1＝极干至5＝极湿)。

[0213] 13.爆孔发生率的测定

[0214] 为了测定爆孔倾向,根据下列通用规程在基于DIN EN ISO 28199-1(日期:2010年1月)和DIN EN ISO 28199-3(日期:2010年1月)的方法中制造多层漆体系:类似于DIN EN ISO 28199-1,第8.2节(版本A)制备用固化阴极电泳漆(EC)(来自BASF Coatings GmbH的CathoGuard® 800)涂布的具有57cm×20cm的尺寸的穿孔钢板(根据DIN EN ISO28199-1,第8.1节,版本A)。此后在基于DIN EN ISO 28199-1,第8.3节的方法中在单次施加中以具有0μm至30μm的目标膜厚度(干燥材料的膜厚度;干膜厚度)的楔形形式静电施加水性底色漆材料。没有预先闪蒸时间,所得底色漆膜在强制空气烘箱中在80℃下中期干燥(interim drying)5分钟。根据DIN EN ISO 28199-3,第5节测定爆孔极限,即开始发生爆孔的底色漆膜厚度。

[0215] 14.流痕发生率的测定

[0216] 为了测定流痕倾向,根据下列通用规程在基于DIN EN ISO 28199-1(日期:2010年1月)和DIN EN ISO 28199-3(日期:2010年1月)的方法中制造多层漆体系:

[0217] a)水基底色漆材料

[0218] 类似于DIN EN ISO 28199-1,第8.2节(版本A)制备用固化阴极电泳漆(EC)(来自BASF Coatings GmbH的CathoGuard® 800)涂布的具有57cm×20cm的尺寸的穿孔钢板(根据DIN EN ISO 28199-1,第8.1节,版本A)。此后在基于DIN EN ISO 28199-1,第8.3节的方法中在单次施加中以具有0μm至40μm的目标膜厚度(干燥材料的膜厚度)的楔形形式静电施加水性底色漆材料。在18-23℃下10分钟的闪蒸时间后,所得底色漆膜在强制空气烘箱中在80℃下中期干燥5分钟。钢板在此在直立的同时闪蒸和经受中期干燥。

[0219] b)透明涂料材料:

[0220] 类似于DIN EN ISO 28199-1,第8.2节(版本A)制备用固化阴极电泳漆(EC)(来自BASF Coatings GmbH的CathoGuard® 800)和市售水基底色漆材料(来自BASF Coatings GmbH的ColorBrite)涂布的具有57cm×20cm的尺寸的穿孔钢板(根据DIN EN ISO 28199-1,第8.1节,版本A)。此后在基于DIN EN ISO 28199-1,第8.3节的方法中在单次施加中以具有0μm至60μm的目标膜厚度(干燥材料的膜厚度)的楔形形式静电施加透明涂料材料。在18-23℃下10分钟的闪蒸时间后,所得透明涂料膜在强制空气烘箱中在140℃下固化20分钟。钢板在此在直立的同时闪蒸和固化。

[0221] 在每种情况下根据DIN EN ISO 28199-3,第4节测定流痕倾向。除使得流痕超出穿孔底边10毫米长度的膜厚度外,还测定从该厚度开始可视觉观察到在穿孔处的最初流痕倾向的膜厚度。

[0222] 15.遮盖力的测定

[0223] 根据DIN EN ISO 28199-3(2010年1月;第7节)测定遮盖力。

[0224] 本发明的实施例和对比例

[0225] 下列本发明的实施例和对比例用于例示本发明,但不应被解释为限制。

[0226] 除非另行指明,以份数计的数值是重量份,以%计的数值在每种情况下是重量百分比。

[0227] 1.水性分散体AD1的制备

[0228] 1.1下面指定的和用于制备水性分散体AD1的组分的含义如下:

[0229] DMEA 二甲基乙醇胺

[0230] DI水 去离子水

[0231] EF 800 **Aerosol®**EF-800,来自Cytec的市售乳化剂

[0232] APS 过二硫酸铵

[0233] 1,6-HDDA 1,6-己二醇二丙烯酸酯

[0234] 2-HEA 丙烯酸2-羟乙酯

[0235] MMA 甲基丙烯酸甲酯

[0236] 1.2包含多级SCS聚丙烯酸酯的水性分散体AD1的制备

[0237] 单体混合物(A),阶段i.

[0238] 将80重量%的根据下表1.1的项目1和2置于具有回流冷凝器的钢反应器(5L容积)中并加热至80℃。在单独容器中预混表1.1中的“初始装料”下列举的剩余分数的组分。将这一混合物和与其分开地,引发剂溶液(表1.1,项目5和6)同时经20分钟的过程逐滴添加到反应器中,基于阶段i.中所用的单体总量计,反应溶液中的单体分数在该反应时间的全程不超过6.0重量%。此后搅拌30分钟。

[0239] 单体混合物(B),阶段ii.

[0240] 在单独容器中预混表1.1中的“Mono 1”下指示的组分。将这一混合物经2小时的过程逐滴添加到反应器中,基于阶段ii.中所用的单体总量计,反应溶液中的单体分数在该反应时间的全程不超过6.0重量%。此后搅拌1小时。

[0241] 单体混合物(C),阶段iii.

[0242] 在单独容器中预混表1.1中的“Mono 2”下指示的组分。将这一混合物经1小时的过程逐滴添加到反应器中,基于阶段iii.中所用的单体总量计,反应溶液中的单体分数在该反应时间的全程不超过6.0重量%。此后搅拌2小时。

[0243] 此后将反应混合物冷却至60℃并在单独容器中预混中和混合物(表1.1,项目20、21和22)。将中和混合物经40分钟的过程逐滴添加到反应器中,将反应溶液的pH调节到7.5至8.5的pH。随后将反应产物再搅拌30分钟,冷却至25℃并过滤。

[0244] 测定所得水性分散体AD1的固含量以监测反应。结果与测定的pH和粒度一起报道在表1.2中。

[0245] 表1.1:包含多级聚丙烯酸酯的水性分散体AD1

[0246]

		AD1
	初始装料	

[0247]

1	DI 水	41.81
2	EF 800	0.18
3	苯乙烯	0.68
4	丙烯酸正丁酯	0.48
	引发剂溶液	
5	DI 水	0.53
6	APS	0.02
	Mono 1	
7	DI 水	12.78
8	EF 800	0.15
9	APS	0.02
10	苯乙烯	5.61
11	丙烯酸正丁酯	13.6
12	1,6-HDDA	0.34
	Mono 2	
13	DI 水	5.73
14	EF 800	0.07
15	APS	0.02
16	甲基丙烯酸	0.71
17	2-HEA	0.95
18	丙烯酸正丁酯	3.74
19	MMA	0.58
	中和	
20	DI 水	6.48
21	丁基乙二醇	4.76
22	DMEA	0.76

[0248] 表1.2:水性分散体AD1或包含的聚合物的特征

[0249]

	AD1

固含量[wt%]	25.6
pH	8.85
粒度[nm]	246

[0250] 2.水性聚氨酯-聚脲分散体PD1的制备

[0251] 部分中和的预聚物溶液的制备

[0252] 在配有搅拌器、内部温度计、回流冷凝器和电加热的反应容器中，将559.7重量份的线性聚酯多元醇和27.2重量份的二羟甲基丙酸(来自GEO Speciality Chemicals)在氮气下溶解在344.5重量份的甲乙酮中。该线性聚酯二醇预先由二聚脂肪酸(**Pripol®** 1012，Croda)、间苯二甲酸(来自BP Chemicals)和己-1,6-二醇(来自BASF SE)(原材料重量比：二聚脂肪酸:间苯二甲酸:己-1,6-二醇＝54.00:30.02:15.98)制备并具有73mg KOH/g固体分数的羟值、3.5mg KOH/g固体分数的酸值、1379g/mol的计算数均分子量和1350g/mol的通过蒸气压渗透法测定的数均分子量。在30℃下向所得溶液中相继加入213.2重量份的具有32.0重量%的异氰酸酯含量的二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(**Desmodur®** W，Covestro AG)和3.8重量份的二月桂酸二丁基锡(来自Merck)。此后在搅拌下加热至80℃。在此温度下继续搅拌直至溶液的异氰酸酯含量恒定为1.49重量%。此后将626.2重量份的甲乙酮添加到该预聚物中并将反应混合物冷却至40℃。当达到40℃时，经2分钟的过程逐滴加入11.8重量份的三乙胺(来自BASF SE)并将批料搅拌另外5分钟。

[0253] 预聚物与二亚乙基三胺二酮亚胺的反应

[0254] 随后经1分钟的过程掺入30.2重量份的二亚乙基三胺二酮亚胺在甲基异丁基酮中的71.9重量%稀释液(预聚物异氰酸酯基团与二亚乙基三胺二酮亚胺(具有一个仲氨基)的比率:5:1mol/mol，相当于每封闭型伯氨基2个NCO基团)，在添加到预聚物溶液中后反应温度短暂升高1℃。通过在二亚乙基三胺(来自BASF SE)与甲基异丁基酮的反应过程中在110-140℃下在甲基异丁基酮中共沸除去反应水，预先制备二亚乙基三胺二酮亚胺在甲基异丁基酮中的稀释制品。用甲基异丁基酮稀释以设定124.0g/eq的胺等效质量(溶液)。红外光谱学基于在3310cm^{-1}的残余吸收得出98.5%的伯氨基封闭。发现含异氰酸酯基团的聚合物溶液的固含量为45.3%。

[0255] 分散和真空蒸馏

[0256] 在40℃下搅拌30分钟后，将反应器的内容物经7分钟分散到1206重量份的去离子水(23℃)中。在45℃下从所得分散体中减压蒸馏出甲乙酮，并用去离子水补充任何损失的溶剂和水，以产生40重量%的固含量。所得分散体是白色、稳定、高固含量和低粘度的，含有交联粒子并且甚至在3个月后也完全没有表现出沉降。

[0257] 所得微凝胶分散体(PD1)的特征如下：

[0258] 固含量(130℃，60min，1g):40.2重量%

[0259] 甲乙酮含量(GC):0.2重量%

[0260] 甲基异丁基酮含量(GC):0.1重量%

[0261] 粘度(23℃，旋转粘度计，剪切速率＝1000/s):15mPa·s

[0262] 酸值:17.1mg KOH/g固含量

[0263] 中和度(计算):49%

[0264] pH(23℃):7.4

[0265] 粒度(光子相关光谱学,体积平均):167nm

[0266] 凝胶分数(冻干):85.1重量%

[0267] 凝胶分数(130℃):87.3重量%

[0268] 3.着色剂和填料浆的制备

[0269] 3.1黄色浆P1的生产

[0270] 由17.3重量份的可获自BASF SE的Sicotrans yellow L 1916、18.3重量份的根据DE 40 09 858 A1的实施例D,第16栏第37-59行制备的聚酯、43.6重量份的根据国际专利申请WO 92/15405第15页第23-28行制备的基料分散体、16.5重量份的去离子水和4.3重量份的丁基乙二醇生产黄色浆P1。

[0271] 3.2白色浆P2的生产

[0272] 由50重量份的Titanium Rutile 2310、6重量份的根据DE 40 09 858 A1的实施例D,第16栏第37-59行制备的聚酯、24.7重量份的根据专利申请EP 022 8003 B2第8页第6至18行制备的基料分散体、10.5重量份的去离子水、4重量份的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇,52%在BG中(可获自BASF SE)、4.1重量份的丁基乙二醇、0.4重量份的在水中的10%二甲基乙醇胺和0.3重量份的Acrysol RM-8(可获自The Dow Chemical Company)生产白色浆P2。

[0273] 3.3黑色浆P3的生产

[0274] 由57重量份的根据WO 92/15405第13页第13行至第15页第13行制备的聚氨酯分散体、10重量份的炭黑(来自Cabot Corporation的**Monarch®** 1400炭黑)、5重量份的根据DE 40 09 858 A1的实施例D,第16栏第37-59行制备的聚酯、6.5重量份的10%浓度二甲基乙醇胺水溶液、2.5重量份的商业聚醚(**Pluriol®** P900,可获自BASF SE)、7重量份的丁基二乙二醇和12重量份的去离子水生产黑色浆P3。

[0275] 3.4硫酸钡浆P4的生产

[0276] 由39重量份的根据EP 0228003 B2第8页第6至18行制备的聚氨酯分散体、54重量份的硫酸钡(来自Sachtleben Chemie GmbH的Blanc fixe micro)、3.7重量份的丁基乙二醇和0.3重量份的 **Agitan®** 282(可获自Münzing Chemie GmbH)和3重量份的去离子水生产硫酸钡浆P4。

[0277] 3.5块滑石浆P5(steatite paste P5)的生产

[0278] 由49.7重量份的根据WO 91/15528第23页第26行至第24页第24行制备的水性基料分散体、28.9重量份的块滑石(来自Mondo Minerals B.V.的Microtalc IT extra)、0.4重量份的Agitan 282(可获自Münzing Chemie GmbH)、1.45重量份的**Disperbyk®-184** (可获自BYK-Chemie GmbH)、3.1重量份的商业聚醚(**Pluriol®** P900,可获自BASF SE)和16.45重量份的去离子水生产块滑石浆P5。

[0279] 4.进一步中间体的制备

[0280] 4.1混合清漆ML1(mixing varnish ML1)的制备

[0281] 根据专利说明书EP 1534792B1,第11栏,第1-13行,将81.9重量份的去离子水、2.7重量份的**Rheovis®** AS 1130(可获自BASF SE)、8.9重量份的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇,52%在丁基乙二醇中(可获自BASF SE)、3.2重量份的Dispex Ultra FA 4437(可获自BASF SE)和3.3重量份的在水中的10%二甲基乙醇胺互相混合;随后将所得混合物均化。

[0282] 4.2混合清漆ML2的制备

[0283] 将47.38重量份的水性分散体AD1、42.29重量份的去离子水、6.05重量份的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇,52％在丁基乙二醇中(可获自BASF SE)、2.52重量份的Dispex Ultra FA 4437(可获自BASF SE)、0.76重量份的Rheovis®AS 1130(可获自BASF SE)和1.0重量份的在水中的10％二甲基乙醇胺互相混合,随后将所得混合物均化。

[0284] ML1和ML2用于生产效果颜料浆。

[0285] 5.水性底色漆材料的生产

[0286] 5.1水基底色漆材料WBL1至WBL6的生产

[0287] 表5.1中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中,由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC仪器)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下85±5mPa·s的喷雾粘度。

[0288] 在系列WBL1至WBL3内,在每种情况下提高铝颜料的分数和因此颜料/基料比。与WBL1相比,颜料分数在WBL2中为两倍,在WBL3中三倍。这同样适用于系列WBL4至WBL6:与WBL4相比,颜料分数在WBL5中为两倍,在WBL6中为三倍。

[0289] 表5.1:水基底色漆材料WBL1-WBL6的生产

[0290]

	WBL 1	WBL 2	WBL 3	WBL 4	WBL 5	WBL 6
水相:						
3% Na Mg 页硅酸盐溶液	16.10	12.89	9.68	-	-	-
去离子水	12.84	10.26	7.72	12.83	10.28	7.73
1-丙氧基-2-丙醇	2.67	2.14	1.61	-	-	-
正丁氧基丙醇	2.09	1.67	1.25	-	-	-
2-乙基己醇	3.17	2.54	1.91	2.17	1.74	1.30
水性基料分散体 AD1	25.27	20.23	15.20	16.10	12.89	9.68
水性聚氨酯-聚脲分散体 PD1	7.34	5.88	4.41	32.36	25.90	19.46
根据 WO 2014/033135 A2 第 28 页，第 13 至 33 行（实施例 BE1）制备的聚酯	4.25	3.41	2.56	5.34	4.27	3.21
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 203）	3.17	2.54	1.91	3.17	2.54	1.91
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.75	0.60	0.45	1.34	1.06	0.80
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.67	0.53	0.40	-	-	-
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE)	-	-	-	1.00	0.80	0.60
异丁醇	3.50	2.80	2.11			

[0291]

丁基乙二醇	1.25	1.00	0.75	9.09	7.28	5.47
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.33	0.27	0.20	-	-	-
铝颜料预混物:						
混合清漆 ML1	12.45	24.93	37.38	12.45	24.93	37.38
两种商业铝颜料的混合物，可获自 Altana-Eckart（Stapa® Hydrolux 2153 & Hydrolux 600，1:1 比率）	4.15	8.31	12.46	4.15	8.31	12.46
总计:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
颜料/基料比:	0.18	0.44	0.86	0.12	0.29	0.56

[0292] 5.2水基底色漆材料WBL7和WBL8的生产

[0293] 表5.2中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，在每种情况下由“铝颜料预混物”和“云母颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这些预混物分开添加到水性混合物中。在添加各预混物后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下95±10mPa·s的喷雾粘度。

[0294] 表5.2:水基底色漆材料WBL7和WBL8的生产

[0295]

	WBL7	WBL8

[0296]

水相:		
3% Na Mg 页硅酸盐溶液	14.4	13.4
去离子水	11.5	11.4
1-丙氧基-2-丙醇	2.4	-
正丁氧基丙醇	1.9	1.1
2-乙基己醇	2.8	-
水性基料分散体 AD1	22.6	-
水性聚氨酯-聚脲分散体 PD1	6.6	-
根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 页第 13 行制备的聚氨酯分散体	-	29.3
根据 WO 2014/033135 A2 第 28 页，第 13 至 33 行（实施例 BE1）制备的聚酯	3.8	1.5
根据 DE 40 09 858 A1 的实施例 D，第 16 栏第 37-59 行制备的聚酯	-	2.2
根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备的聚氨酯改性的聚丙烯酸酯	-	2.2
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 203）	2.8	-
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 INEOS Melamines GmbH 的 Maprenal® 909/93IB）	-	3.3
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.7	1.0
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.6	-
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	-	0.2
异丁醇	3.1	-
异丙醇	-	1.8
丁基乙二醇	1.1	2.6
Hydrosol A170，可获自 DHC Solvent Chemie GmbH	-	0.4
甲氧基丙醇	-	2.0

[0297]

Isopar® L，可获自 Exxon Mobil	-	1.5
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.3	0.3
来自 Altana/BYK-Chemie GmbH 的 BYK-347®	-	0.4
黄色浆 P1	1.7	1.7
白色浆 P2	0.7	0.7
黑色浆 P3	3.4	3.4
硫酸钡浆 P4	0.7	0.7
块滑石浆 P5	1.4	1.4
铝颜料预混物:		
混合清漆 ML1	12.2	12.2
两种商业铝颜料的混合物，可获自 Altana-Eckart（Stapa® Hydrolux 2153 & Hydrolux 600，1：1 比率）	4.0	4.0
云母颜料预混物:		
混合清漆 ML1	1.0	1.0
商业云母颜料(来自 BASF SE 的 Mearlin® Exterior Fine Russet 459V)	0.3	0.3
总计:	100.0	100.0
颜料/基料比:	0.3	0.3
固含量（调节）:	21.6%	21.7%

[0298] 5.3水基底色漆材料WBL9至WBL12的生产

[0299] 表5.3中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。

[0300] 将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下85±5mPa·s的喷雾粘度。

[0301] 在系列WBL9至WBL10内，在每种情况下降低铝颜料的分数和因此颜料/基料比。这同样适用于系列WBL11至WBL12。

[0302] 表5.3:水基底色漆材料WBL9至WBL12的生产

[0303]

	WBL9	WBL10	WBL11	WBL12
水相:				
3% Na Mg 页硅酸盐溶液	17.87	17.87	17.87	17.87
去离子水	12.23	16.74	12.07	16.68
2-乙基己醇	1.99	1.99	1.99	1.99
根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 第 13 行制备的聚氨酯分散体	25.41	25.41	25.41	25.41
Daotan® VTW 6464，可获自 Allnex	1.59	1.59	1.59	1.59
根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备的聚氨酯改性的聚丙烯酸酯	2.78	2.78	2.78	2.78
3 重量% Rheovis® AS 1130 水溶液，Rheovis® AS 1130 可获自 BASF SE	5.08	5.08	5.08	5.08
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 1133）	3.57	3.57	3.57	3.57
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.95	0.95	0.95	0.95
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.40	0.40	0.40	0.40
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇,52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	1.35	1.35	1.35	1.35
磷酸三异丁酯	1.19	1.19	1.19	1.19
异丙醇	1.95	1.95	1.95	1.95

[0304]

丁基乙二醇	2.54	2.54	2.54	2.54
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.24	0.24	0.24	0.24
Tinuvin® 123，可获自 BASF SE	0.64	0.64	0.64	0.64
Tinuvin® 384-2，可获自 BASF SE	0.40	0.40	0.40	0.40
铝颜料预混物:				
铝颜料 Stapa® Hydrolux 600，可获自 Altana-Eckart	7.22	2.71		-
铝颜料 Stapa® Hydrolux 200，可获自 Altana-Eckart	-	-	7.38	2.77
丁基乙二醇	9.60	9.60	9.60	9.60
根据 DE 40 09 858 A1 的实施例 D，第 16 栏第 37-59 行制备的聚酯	3.00	3.00	3.00	3.00
总计:	100.00	100.00	100.00	100.00
颜料/基料比:	0.35	0.13	0.35	0.13

[0305] 5.4水基底色漆材料WBL13至WBL16的生产

[0306] 表5.4中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下85±5mPa·s的喷雾粘度。

[0307] 在系列WBL13至WBL14内，在每种情况下降低铝颜料的分数和因此颜料/基料比。这同样适用于系列WBL15至WBL16。

[0308] 表5.4:水基底色漆材料WBL13至WBL16的生产

[0309]

	WBL13	WBL14	WBL15	WBL16
水相:				
3% Na Mg 页硅酸盐溶液	14.45	14.45	14.45	14.45
去离子水	8.99	13.50	8.83	13.44
2-乙基己醇	1.91	1.91	1.91	1.91
水性基料分散体 AD1	26.33	26.33	26.33	26.33
水性聚氨酯-聚脲分散体 PD1	6.09	6.09	6.09	6.09
根据 WO 2014/033135 A2 的第 28 页，第 13 至 33 行（实施例 BE1）制备的聚酯	3.01	3.01	3.01	3.01
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 203）	6.67	6.67	6.67	6.67
去离子水	1.69	1.69	1.69	1.69
Rheovis® AS 1130，可获自 BASF SE	0.22	0.22	0.22	0.22
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.51	0.51	0.51	0.51
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	0.29	0.29	0.29	0.29
丁基乙二醇	3.89	3.89	3.89	3.89
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.07	0.07	0.07	0.07

[0310]

铝颜料预混物:				
混合清漆 ML2	**18.66**	**18.66**	**18.66**	**18.66**
铝颜料 Stapa® Hydrolux 600，可获自 Altana-Eckart	**7.22**	**2.71**	**-**	**-**
铝颜料 Stapa® Hydrolux 200，可获自 Altana-Eckart	**-**	**-**	**7.38**	**2.77**
总计:	**100.00**	**100.00**	**100.00**	**100.00**
颜料/基料比:	**0.25**	**0.09**	**0.25**	**0.09**

[0311] 5.5水基底色漆材料WBL17至WBL24、WBL17a和WBL21a的生产

[0312] 表5.5中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下85±5mPa·s的喷雾粘度。

[0313] 此外，将样品WBL17和WBL21调节到使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下120±5mPa·s的喷雾粘度(分别产生WBL17a和WBL21a)。

[0314] 表5.5:水基底色漆材料WBL17至WBL24的生产

[0315]

	WBL17	WBL18	WBL19	WBL20	WBL21	WBL22	WBL23	WBL24
水相:								
3% Na/Mg 页硅酸盐溶液	**17.87**	**17.87**	**17.87**	**17.87**	**17.87**	**17.87**	**17.87**	**17.87**

[0316]

去离子水	11.45	12.07	16.45	16.68	11.61	12.07	16.51	16.68
2-乙基己醇	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 页第 13 行制备的聚氨酯分散体	25.41	25.41	25.41	25.41	25.41	25.41	25.41	25.41
Daotan® VTW 6464，可获自 Allnex	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59
根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备的聚氨酯改性的聚丙烯酸酯	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
3 重量% Rheovis® AS 1130 水溶液，Rheovis® AS 1130 可获自 BASF SE	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08	5.08
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 1133）	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
磷酸三异丁酯	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19

[0317]

异丙醇	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95
丁基乙二醇	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Tinuvin® 123，可获自 BASF SE	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
Tinuvin® 384-2，可获自 BASF SE	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

[0318]

铝颜料预混物:								
铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 9157，可获自 Altana-Eckart	8.00	-	3.00	-	-	-	-	-
铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 214 NO.55，可获自 Altana-Eckart	-	7.38	-	2.77	-	-	-	-
铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 2197，可获自 Altana-Eckart	-	-	-	-	7.84	-	2.94	-
铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 2153，可获自 Altana-Eckart	-	-	-	-	-	7.38	-	2.77
丁基乙二醇	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60	9.60

[0319]

聚酯；根据DE 40 09 858 A1 的实施例 D，第 16 栏第 37-59 行制备	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
总计:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
颜料/基料比:	0.35	0.13	0.35	0.13	0.35	0.13	0.35	0.13

[0320] 5.6水基底色漆材料WBL25至WBL30的生产

[0321] 表5.6中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，在每种情况下由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这些预混物分开添加到水性混合物中。在每种情况下在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下85±10mPa·s的喷雾粘度。

[0322] 表5.6:水基底色漆材料WBL25至WBL30的生产

[0323]

	WBL25	WBL26	WBL27	WBL28	WBL29	WBL30
水相:						
3% Na/Mg 页硅酸盐溶液	14.45	14.45	14.45	14.45	14.45	14.45
去离子水	8.21	8.83	13.21	13.44	8.21	13.21
2-乙基己醇	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91
水性基料分散体 AD1	26.33	26.33	26.33	26.33	26.33	26.33
水性聚氨酯-聚脲分散体 PD1	6.09	6.09	6.09	6.09	6.09	6.09

[0324]

聚酯；根据WO 2014/033135 A2的第28页，第13至33行（实施例BE1）制备	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01	3.01
三聚氰胺-甲醛树脂（来自Allnex的Cymel® 203）	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67
去离子水	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69
Rheovis® AS 1130，可获自BASF SE	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
在水中的10%二甲基乙醇胺	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在BG中（可获自BASF SE）	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
丁基乙二醇	3.89	3.89	3.89	3.89	3.89	3.89
在丁基乙二醇中的50重量% Rheovis® PU1250溶液（Rheovis® PU1250可获自BASF SE）	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07

[0325]

铝颜料预混物:						
混合清漆 ML2	18.66	18.66	18.66	18.66	18.66	18.66

[0326]

铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 9157，可获自 Altana-Eckart	8.00	-	3.00	-	-	-
铝颜料 Stapa® IL HYDROLAN 214 NO.55，可获自 Altana-Eckart	-	7.38	-	2.77	-	-
铝颜料 Stapa® HYDROLUX 2197，可获自 Altana-Eckart	-	-	-	-	8.00	3.00
总计:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
颜料/基料比:	0.25	0.09	0.25	0.09	0.25	0.09

[0327] 5.7水基底色漆材料WBL31和WBL31a的生产

[0328] 表5.7中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，由“铝颜料预混物”下列举的组分生产预混物。将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下分别130±5mPa·s(WBL31)和80±5MPa·s(WBL31a)的喷雾粘度。在WBL31a的情况下，这使用更大量的去离子水实现。

[0329] 表5.7:水基底色漆材料WBL31和WBL31a的生产

[0330]

	WBL31	WBL31a
水相:		

[0331]

3% Na/Mg 页硅酸盐溶液	17.00	17.00
去离子水	10.89	10.89
2-乙基己醇	1.89	1.89
聚氨酯分散体，根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 页第 13 行制备	24.17	24.17
Daotan® VTW 6464，可获自 Allnex	1.51	1.51
聚氨酯改性的聚丙烯酸酯；根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备	2.64	2.64
3 重量% Rheovis® AS 1130 水溶液，Rheovis® AS 1130 可获自 BASF SE	4.83	4.83
三聚氰胺-甲醛树脂(来自 Allnex 的 Cymel® 1133)	3.40	3.40
在水中的 10%二甲基乙醇胺	0.90	0.90
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.38	0.38
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	1.28	1.28
磷酸三异丁酯	1.13	1.13
异丙醇	1.85	1.85
丁基乙二醇	2.42	2.42
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.23	0.23
Tinuvin® 123，可获自 BASF SE	0.61	0.61
Tinuvin® 384-2，可获自 BASF SE	0.38	0.38
去离子水	7.91	12.10

[0332]

铝颜料预混物:		

[0333]

铝颜料 Stapa® HYDROLUX VP56450，可获自 Altana-Eckart	3.26	3.26
铝颜料 Stapa® HYDROLUX 1071，可获自 Altana-Eckart	1.30	1.30
丁基乙二醇	9.21	9.21
聚酯；根据 DE 40 09 858 A1 的实施例 D，第 16 栏第 37-59 行制备	2.79	2.79
总计：	100.00	104.19
颜料/基料比：	0.23	0.23

[0334] 5.8水基底色漆材料WBL32和WBL33的生产

[0335] 表5.8中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。在下一步骤中，由“丁基乙二醇/聚酯混合物(3:1)”下列举的组分生产预混物。将这一预混物添加到水性混合物中。在添加后进行搅拌10分钟。然后使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下135±5mPa·s的喷雾粘度。

[0336] 表5.8:水基底色漆材料WBL32和WBL33的生产

[0337]

	WBL32	WBL33
水相：		
3% Na/Mg 页硅酸盐溶液	20.82	20.82
去离子水	13.34	13.34
2-乙基己醇	2.32	2.32
聚氨酯分散体，根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 页第 13 行制备	29.60	29.60
Daotan® VTW 6464，可获自 Allnex	1.85	1.85
聚氨酯改性的聚丙烯酸酯；根据 DE 4437535 A1 的	3.24	3.24

[0338]

第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备		
3 重量% Rheovis® AS 1130 水溶液，Rheovis® AS 1130 可获自 BASF SE	5.92	5.92
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 1133）	4.16	4.16
在水中的 10%二甲基乙醇胺	1.11	1.11
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.47	0.47
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	1.57	1.57
磷酸三异丁酯	1.39	1.39
异丙醇	2.27	2.27
丁基乙二醇	2.96	2.96
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.28	0.28
Tinuvin® 123，可获自 BASF SE	0.75	0.75
Tinuvin® 384-2，可获自 BASF SE	0.47	0.47
丁基乙二醇/聚酯混合物(3:1)		
丁基乙二醇	5.63	9.38
聚酯；根据 DE 40 09 858 A1 的实施例 D，第 16 栏第 37-59 行制备	1.88	3.13
总计:	100.00	105.00

[0339] 5.9水基底色漆材料WBL34、WBL35、WBL34a和WBL35a的生产

[0340] 表5.9中的“水相”下列举的组分以所示顺序搅拌在一起以形成水性混合物。随后，在搅拌10分钟后，使用去离子水和二甲基乙醇胺设定8的pH和使用旋转粘度计(来自Anton Paar的具有C-LTD80/QC加热系统的Rheolab QC)在23℃下测得的在1000s^{-1}的剪切载荷下120±5mPa·s(WBL34和WBL35)或80±5mPa·s(WBL34a和WBL35a)的喷雾粘度。

[0341] 表5.9:水基底色漆材料WBL34、WBL34a、WBL35和WBL35a的生产

[0342]

	WBL34	WBL35	WBL34a	WBL35a
水相:				
3% Na/Mg 页硅酸盐溶液	19.69	19.69	19.69	19.69
去离子水	12.62	12.62	12.62	12.62
2-乙基己醇	2.19	2.19	2.19	2.19
聚氨酯分散体，根据 WO 92/15405 第 13 页第 13 行至第 15 页第 13 行制备	28.00	28.00	28.00	28.00
Daotan® VTW 6464，可获自 Allnex	1.75	1.75	1.75	1.75
聚氨酯改性的聚丙烯酸酯；根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备	3.06	3.06	3.06	3.06
3 重量% Rheovis® AS 1130 水溶液，Rheovis® AS 1130 可获自 BASF SE	5.60	5.60	5.60	5.60
三聚氰胺-甲醛树脂（来自 Allnex 的 Cymel® 1133）	3.93	3.93	3.93	3.93
在水中的 10%二甲基乙醇胺	1.05	1.05	1.05	1.05
Pluriol® P900，可获自 BASF SE	0.44	0.44	0.44	0.44
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔二醇，52%在 BG 中（可获自 BASF SE）	1.49	1.49	1.49	1.49
磷酸三异丁酯	1.31	1.31	1.31	1.31
异丙醇	2.15	2.15	2.15	2.15
丁基乙二醇	2.80	2.80	2.80	2.80
在丁基乙二醇中的 50 重量% Rheovis® PU1250 溶液（Rheovis® PU1250 可获自 BASF SE）	0.26	0.26	0.26	0.26
Tinuvin® 123，可获自 BASF SE	0.71	0.71	0.71	0.71

[0343]

Tinuvin® 384-2，可获自 BASF SE	0.44	0.44	0.44	0.44
丁基乙二醇	-	12.50	-	12.50
去离子水	-	-	3.00	3.00
总计:	87.50	100.00	90.50	103.00

[0344] 6.水性底色漆材料和它们的所得膜和涂层的性质的研究和比较

[0345] 6.1水基底色漆材料WBL1至WBL6之间在线寿命和在钟形边缘的平均长丝长度方面

的比较

[0346] 根据上述方法进行线寿命和平均长丝长度和湿度方面对水基底色漆材料WBL1至WBL6的研究。在这种情况下用于互相比较的系列是系列WBL1至WBL3和WBL4至WBL6，因为在此，随着涂料的数字次序上升，该材料中存在的颜料分数和因此颜料/基料比提高。表6.1概括了结果。

[0347] 表6.1:线寿命和平均长丝长度和湿度的比较

[0348]

	水基底色漆材料					
	WBL 1	WBL 2	WBL 3	WBL 4	WBL 5	WBL 6
CaBER 测量: 线寿命[s]	0.027	0.052	0.151	0.129	0.246	0.333
在钟形边缘的平均长丝长度[μm] 排料速率: 350 ml/min ESTA 钟速度: 20000 rpm	1610	851	651	1290	1090	807
目视测定的湿度	4	2	1	4	3	2

[0349] 对于样品WBL1至WBL3和类似地对于样品WBL4至WBL6，CaBER测量显示随着受研究的底色漆材料内的铝颜料浓度增加而增加的线寿命。基于现有文献(例如Ergungor等人，J.Non-Newtonian Fluid Mech.138(2006)，第1-6页；Thompson等人，J.Non-Newtonian Fluid Mech.147(2007)，第11-22页)，明显的结论在于，这也理应与在钟处形成的线的更难断裂相关联，很可能导致更粗雾化和因此具有更高的平均长丝长度的长丝。技术人员通常将这样的更粗雾化和因此预期更高的平均长丝长度与更湿的预期涂层型式(coating pattern)联系在一起。但是，令人惊讶地，在WBL1至WBL3和类似地，WBL4至WBL6的涂层的湿度的评估中，发现正好相反：也就是说，湿度变低。

[0350] 在钟形边缘的平均长丝长度的测定表明，随着各自的底色漆材料中的铝颜料浓度递增(浓度从WBL1至WBL3和从WBL4至WBL6递增)，形成具有更低长丝长度的更小长丝，这与目视判断的湿度相关联。换言之，随着铝颜料的浓度提高，雾化总体上变得更细，因为形成更小的长丝，且所得湿度更低，这与技术人员基于CaBER测量和系列WBL1至WBL3或WBL4至WBL6内提高的线寿命所预期的相反。

[0351] 6.2水基底色漆材料WBL7和WBL8之间在针孔发生率方面的比较

[0352] 根据上述方法进行在针孔发生率和长丝长度的评估方面对水基底色漆材料WBL7和WBL8的研究。表6.2概括了结果。

[0353] 与WBL7相比，WBL8证实在针孔发生率方面危险得多，尤其是在23,000rpm的相对较低速度下。这一行为与在WBL8的情况下与WBL7相比实验获得的较长长丝长度相关联并且是较粗雾化和提高的湿度的量度。

[0354] 表6.2:对针孔发生率的研究结果

[0355]

排料速率: 300 ml/min; 速度: 43 000 rpm			
WBL	长丝长度[mm]	针孔	湿度
WBL7	0.719	0	2
WBL8	0.763	>100	3
排料速率: 400 ml/min; 速度: 23 000 rpm			

[0356]

WBL	长丝长度[mm]	针孔	
WBL7	1.091	0	3
WBL8	1.124	>150	4

[0357] 6.3水基底色漆材料WBL9至WBL16之间在浑浊度、针孔发生率和膜厚度相关平整度的评估方面的比较

[0358] 根据上述方法进行在浑浊度、针孔和膜厚度相关平整度的评估方面对水基底色漆材料WBL9至WBL16的研究。表6.3和6.4概括了结果。

[0359] 表6.3:对针孔和浑浊度的研究结果(用来自Byk-Gardner的cloud-runner测量)

[0360]

		排料速率: 300 ml/min; 速度: 43 000 rpm			
WBL	长丝长度[mm]	针孔	Mottling15	Mottling45	Mottling60
WBL9	0.591	>100	3.8	4.2	4.1
WBL10	0.717	>100	2.9	4.4	3.5
WBL11	0.775	>100	3.4	5.3	4.9
WBL12	0.820	>100	4.8	4.4	6.3
WBL13	0.578	0	3.3	3.9	3.9
WBL14	0.699	0	2.7	3.8	3.4
WBL15	0.676	0	3.8	4.7	5.6
WBL16	0.768	0	4.1	4.4	6.1

[0361] 分别在各自含有相同颜料以及相同颜料量的样品对WBL9和WBL13、WBL10和WBL14、WBL11和WBL15、以及WBL12和WBL16的直接比较中,发现在300ml/min的排料速率和43000rpm的速度下,底色漆材料WBL13至WBL16各自具有比相应的参考样品WBL9至WBL12小的长丝长度并因此发生更细的雾化。这体现为明显更好的防针孔性(pinhole robustness)以

及更低的浑浊度。

[0362] 表6.4:对膜厚度相关平整度的研究结果

[0363]

		排料速率：300 ml/min；速度：43 000 rpm						
		10-15 μm		15-20 μm		20-25 μm		
WBL	长丝长度[mm]	SW	DOI	SW	DOI	SW	DOI	湿度
WBL9	0.591	11.5	77.3	16.1	72.2	17.2	71.6	2
WBL11	0.775	14.7	64.6	19.9	63.8	24.0	60.8	4
WBL10	0.717	8.60	85.05	11.90	83.82	14.30	82.73	3
WBL12	0.820	10.40	74.35	15.10	71.44	18.70	68.37	4

[0364] WBL9和WBL11各自具有0.35的颜料/基料比，而WBL10和WBL12各自具有0.13的颜料/基料比。

[0365] 实验结果显示长丝长度和所得雾化性质和外观/平整度(在此随膜厚度而变)之间的相关性:在具有0.35(WBL9和WBL11)和0.13(WBL10和WBL12)的相同颜料/基料比的样品的比较中，发现较大的长丝长度，换言之较粗和因此较湿的雾化导致如所得短波和DOI数值所示的较差平整度。

[0366] 6.4水基底色漆材料WBL9至WBL20以及WBL25至WBL28之间在遮盖力、浑浊倾向、针孔和平整度方面的比较(颜料的效应)

[0367] 根据上述方法进行在遮盖力、浑浊倾向、针孔和平整度方面对水基底色漆材料WBL9至WBL20以及WBL25至WBL28的研究。在此具体例示了通过更换所用铝颜料(特别是就其粒度而言)可如何影响雾化和所得涂层性质。在所有实验中，排料速率为300ml/min;ESTA钟的旋转速度为43 000rpm。表6.5至6.9概括了结果。

[0368] 表6.5:关于遮盖力、浑浊度(视觉评估)和针孔的研究结果

[0369]

	铝颜料					

[0370]

WBL	形态	粒度		p/b[2)]	长丝长度[mm]	遮盖力[μm]	浑浊	针孔
		d50[1)]	[μm]					
WBL17	玉米片(cornflake)	19	细	0.35	0.713	9	2-3	90
WBL18	玉米片	34	粗	0.35	0.835	11	3-4	130
WBL19	玉米片	19	细	0.13	0.829	14	3	120
WBL20	玉米片	34	粗	0.13	0.874	16	3-4	160

[0371] [1)]根据来自Eckart的技术数据表的特征数据

[0372] [2)]p/b＝颜料/基料比

[0373] 表6.6:关于遮盖力、浑浊度(视觉评估)的研究结果

[0374]

	铝颜料						
WBL	形态	粒度		p/b[2)]	长丝长度[mm]	遮盖力[μm]	浑浊
		d50[1)]	[μm]				
WBL25	玉米片	19	细	0.25	0.685	10	2-3
WBL26	玉米片	34	粗	0.25	0.791	12	3-4
WBL27	玉米片	19	细	0.09	0.728	14	3
WBL28	玉米片	34	粗	0.09	0.799	16	3-4

[0375] [1)]根据来自Eckart的技术数据表的特征数据

[0376] [2)]p/b＝颜料/基料比

[0377]

表 6.7: 关于膜厚度相关平整度的研究结果

	铝颜料					10-15 μm FT		15-20 μm FT		20-25 μm FT	
WBL	形态	粒度 d50[1)]	[μm]	p/b[2)]	长丝长度 [mm]	SW	DOI	SW	DOI	SW	DOI
WBL9	玉米片	16	细	0.35	0.594	11.5	77.3	16.1	72.2	17.2	71.6
WBL11	玉米片	34	粗	0.35	0.775	14.7	64.6	19.9	63.8	24.0	60.8
WBL10	玉米片	16	细	0.13	0.717	8.6	85.1	11.9	83.8	14.3	82.7
WBL12	玉米片	34	粗	0.13	0.821	10.4	74.3	15.1	71.4	18.7	68.4

1) 根据来自 Eckart 的技术数据表的特征数据

2) p/b = 颜料/基料比

表 6.8: 关于膜厚度相关平整度的研究结果

	铝颜料					15-20 μm FT		20-25 μm FT		25-30 μm FT	
WBL	形态	粒度 d50[1)]	[μm]	p/b[2)]	长丝长度 [mm]	SW	DOI	SW	DOI	SW	DOI
WBL13	玉米片	16	细	0.25	0.579	20.6	70.4	25.1	62.8	26.1	62.2
WBL15	玉米片	34	粗	0.25	0.678	23.1	61.9	25.3	56.6	26.1	53.6

[0378]

WBL14	玉米片	16	细	0.09	0.703	14.1	81.4	20.4	76.1	23.8	72.2
WBL16	玉米片	34	粗	0.09	0.769	19.6	68.8	21.7	67.1	24.5	63.1

1) 根据来自 Eckart 的技术数据表的特征数据

2) p/b = 颜料/基料比

表 6.9：关于浑浊度的研究结果

	铝颜料									
	形态	粒度		p/b[2]	长丝长度 [mm]	Mottling15	Mottling45	Mottling60		
WBL		d50[1]	[µm]							
WBL9	玉米片	16	细	0.35	0.594	3.8	4.2	4.1		
WBL11	玉米片	34	粗	0.35	0.775	3.4	5.3	4.9		
WBL10	玉米片	16	细	0.13	0.717	2.9	4.4	3.5		
WBL12	玉米片	34	粗	0.13	0.821	4.8	4.4	6.3		

1) 根据来自 Eckart 的技术数据表的特征数据

2) p/b = 颜料/基料比

[0379] 在研究的所有情况中(在每种情况下具有不同的颜料含量)，所用效果颜料的更换，尤其是考虑到其较低粒度(基于颜料的d50)，导致在钟形边缘的平均长丝长度较短。这

种因此较细的雾化有益于遮盖力、浑浊倾向和针孔和平整度(SW和DOI)。

[0380] 6.5水基底色漆材料WBL17至WBL24以及WBL29和WBL30之间在浑浊倾向和针孔方面的比较(颜料分数的效应)

[0381] 根据上述方法进行在浑浊倾向和针孔方面对水基底色漆材料WBL17至WBL24以及WBL29和WBL30的研究。在这种情况下具体例示了通过所用铝颜料的量可如何影响雾化和所得涂层性质。在所有实验中,排料速率为300ml/min;ESTA钟的旋转速度为43 000rpm。表6.10和6.11概括了结果。

[0382] 表6.10:关于针孔的研究结果

[0383]

	铝颜料					
WBL	形态	粒度		p/b[2)]	长丝长度[mm]	针孔
		d50[1)]	[μm]			
WBL17	玉米片	19	细	0.35	0.713	90
WBL19	玉米片	19	细	0.13	0.829	120
WBL18	玉米片	34	粗	0.35	0.835	130
WBL20	玉米片	34	粗	0.13	0.874	160
WBL21	银元(silver dollar)	12	细	0.35	0.735	90
WBL22	银元	12	细	0.13	0.832	140
WBL23	银元	24	粗	0.35	0.720	80

[0384]

WBL24	银元	24	粗	0.13	0.743	100

[0385] [1)]根据来自Eckart的技术数据表的特征数据

[0386] [2)]p/b=颜料/基料比

[0387] 表6.11:关于浑浊度的研究结果

[0388]

	铝颜料					
WBL	形态	粒度		p/b[2)]	长丝长度[mm]	浑浊
		d50[1)]	[μm]			
WBL29	银元	9	细	0.25	0.634	2
WBL30	银元	9	细	0.09	0.717	3

[0389] [1)]根据来自Eckart的技术数据表的特征数据

[0390] [2)]p/b＝颜料/基料比

[0391] 在只有颜料/基料比不同,换言之颜料量不同的各对样品的比较中,发现所用铝颜料的量的增加带来更好的雾化(更低长丝长度),随之带来对针孔和易浑浊性的有益效果。

[0392] 6.6水基底色漆材料WBL17或WBL17a以及WBL21或WBL21a之间在针孔方面的比较(喷雾粘度和水量的效应)

[0393] 根据上述方法进行在针孔方面对水基底色漆材料WBL17和WBL17a以及WBL21和WBL21a的研究。在这种情况下具体例示了通过调节的喷雾粘度(即添加的水量)可如何影响雾化和所得涂层性质。在所有实验中,排料速率为300ml/min;ESTA钟的旋转速度为43 000rpm。表6.12概括了结果。

[0394] 表6.12:关于针孔的研究结果

[0395]

WBL	喷雾粘度	长丝长度	针孔
	[mPa·s][1)]	[mm]	

[0396]

WBL17	80	0.713	90
WBL17a	120	0.829	120
WBL21	80	0.835	130
WBL21a	120	0.874	160

[0397] 该实施例证实,由于在材料雾化中的较低喷雾粘度,在钟形边缘生成较短长丝,随之对针孔敏感性带来有益结果。

[0398] 6.7水基底色漆材料WBL32和WBL33以及WBL34和WBL35,或WBL34a和WBL35a之间在湿度方面的比较

[0399] 根据上述方法进行在湿度方面对水基底色漆材料WBL32和WBL33以及WBL34和WBL35,或WBL34a和WBL35a的研究。在这种情况下具体例示了通过共基料(co-binder)(聚酯)的附加量,更特别是溶剂的附加量,可如何影响雾化和所得湿度,所得湿度对如浑浊度、防针孔性等性质负责。对样品WBL32和WBL33的实验在63 000rpm的ESTA钟的旋转速度下进

行,样品WBL34和WBL35,或WBL34a和WBL35a的实验在43 000rpm和63 000rpm下进行。在所有情况下,排料速率为300ml/min。表6.13和6.14概括了结果。

[0400] 表6.13:关于湿度的研究结果

[0401]

WBL	长丝长度[mm]	湿度
WBL32	0.585	2
WBL33	0.865	4

[0402] 随着聚酯(根据DE 40 09 858 A1的实施例D,第16栏第37-59行制备)和丁基乙二醇的混合物的用量增加2/3(WBL33与WBL32相比),雾化明显变差,以在钟形边缘的更高长丝长度为证,其表现为明显更高的湿度。

[0403] 表6.14:关于湿度的研究结果

[0404]

WBL	**旋转速度 [rpm]**	**喷雾粘度 [mPa·s][1)]**	**长丝长度 [mm]**	**湿度**
WBL34	**63 000**	**120**	**0.639**	**2**
WBL35	**63 000**	**120**	**1.403**	**5**
WBL34a	**63 000**	**80**	**0.664**	**2**
WBL35a	**63 000**	**80**	**0.992**	**4**
WBL34	**43 000**	**120**	**0.835**	**2**
WBL35	**43 000**	**120**	**1.331**	**5**
WBL34a	**43 000**	**80**	**0.760**	**2**
WBL35a	**43 000**	**80**	**0.914**	**4**

[0405] 在这两种排料速率(63 000rpm和43 000rpm)下都显示,对于调节到相同喷雾粘度(分别为120mPa·s和80mPa·s)的各对样品,通过添加丁基乙二醇,对长丝长度和因此也对湿度产生影响,这是例如对浑浊或对针孔的敏感性的原因;溶剂使得在雾化过程中在钟上的长丝明显延长并因此沉积明显更湿的膜。

[0406] 6.8该实施例证实,通过本发明的方法,有可能生产通过根据该方法的步骤(3)的平均长丝长度的降低表现出改进的品质属性的涂层,特别是在针孔数、湿度、浑浊度和/或平整度或外观和遮盖力方面。本发明的方法因此是用于生产在这些方面得到优化的涂层的简单高效的方法。

[0407] 7.对透明涂料材料和所得膜和涂层的研究

[0408] 透明涂料材料KL1、KL1a和KL1b之间在流痕极限方面的比较

[0409] 根据上述方法进行在其流痕行为方面对透明涂料KL1和KL1a以及KL1b的研究。在这种情况下具体例示了通过经由添加溶剂调节的喷雾粘度以及通过省略技术人员已知的添加剂(如流变控制剂)可能如何影响流痕行为。此处涉及的材料如下:

[0410] 透明涂料KL1

[0411] 样品KL1是商业双组分透明涂料材料(来自BASF Coatings GmbH的ProGloss),其含有气相二氧化硅作为流变助剂(来自Evonik的**Aerosil®**产品),使用3-乙氧基丙酸乙酯将基础清漆(base varnish)调节到在1000/s下100mPa·s的粘度。

[0412] 透明涂料KL1a

[0413] 样品KL1a对应于KL1,区别在于使用3-乙氧基丙酸乙酯将基础清漆调节到在1000/s下50mPa·s的粘度。

[0414] 透明涂料KL1b

[0415] 样品KL1b对应于KL1,区别在于其不含气相二氧化硅作为流变助剂。仍如KL的情况中使用3-乙氧基丙酸乙酯将基础清漆调节到在1000/s下100mPa·s的粘度。

[0416] 在55 000rpm的ESTA钟旋转速度下对样品进行实验。排料速率为550ml/min。表7.1概括了结果。

[0417] 表7.1:关于流痕行为的研究结果

[0418]

透明涂料	长丝长度[mm]	流痕开始(>0 mm) [μm]	流痕极限(>10 mm) [μm]
KL1	1.1	48	58
KL1a	> KL1	38	44
KL1b	1.4	36	42

[0419] 在KL1b的情况下,确认的平均长丝长度比KL1的情况长。KL1a同样如此:在此,确认的平均长丝长度也比KL1的情况长。

[0420] 结果因此证实,通过公认措施(receptive measures),如降低喷雾粘度(KL1a)或去除基于气相二氧化硅的流变助剂(KL1b),与基准KL1相比,雾化受损(在雾化过程中在钟形边缘的较长长丝),在每种情况下的后果是流痕稳定性(running stability)变差。

[0421] 实施例证实,通过本发明的方法,有可能生产通过根据该方法的步骤(3)的平均长丝长度的降低表现出改进的品质属性的涂层,特别是在流痕行为方面。本发明的方法因此是用于生产在这些方面得到优化的涂层的简单高效的方法。