



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B05D 7/14 (2019.02); B05D 7/532 (2019.02); C09D 5/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018122077, 03.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.06.2016

Дата регистрации:  
23.09.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.11.2015 EP 15196416.0

(45) Опубликовано: 23.09.2019 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 26.06.2018

(86) Заявка РСТ:  
EP 2016/062586 (03.06.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2017/088988 (01.06.2017)

Адрес для переписки:  
105082, Москва, пер. Спартаковский, 2, стр. 1,  
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

КОРТЕН Катрин (DE),  
АЙЕРХОФФ Дирк (DE),  
ВИЛЬМ Патрик (DE),  
ШНИДЕРС Бритта (DE),  
ФРАЙТАГ Николь (DE),  
ГРУМПЕ Хайнц-Ульрих (DE),  
ШВАРЦ Йёрг (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ КОАТИНГС ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2015/091204 A1, 25.06.2015. WO  
2015/090799 A1, 25.06.2015. WO 01/25307 A1,  
12.04.2001. WO 98/23390 A1, 04.06.1998. RU  
2126428 C1, 20.02.1999. RU 2254351 C2,  
20.06.2005.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ КРАСОЧНОЙ СИСТЕМЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения многослойной красочной системы на металлической основе посредством получения базового покрытия или нескольких нанесенных непосредственно друг на друга базовых покрытий непосредственно на металлической основе, покрытой затвердевшей системой электроосажденного покрытия, получения покровного лака непосредственно на одном или на самом верхнем из нескольких базовых покрытий, и после этого совместного

отверждения одного или нескольких базовых покрытий и покровного лака, где по меньшей мере один материал базового покрытия, который применяют для получения базовых покрытий, содержит по меньшей мере одну водную дисперсию (вД), которая включает полимер, получение которого содержит последовательную радикальную эмульсионную полимеризацию трех смесей (А), (Б), и (В) олефинненасыщенных мономеров. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 3 ил., 28 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

**B05D 7/14** (2019.02); **B05D 7/532** (2019.02); **C09D 5/00** (2019.02)(21)(22) Application: **2018122077, 03.06.2016**(24) Effective date for property rights:  
**03.06.2016**Registration date:  
**23.09.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**26.11.2015 EP 15196416.0**(45) Date of publication: **23.09.2019** Bull. № 27(85) Commencement of national phase: **26.06.2018**(86) PCT application:  
**EP 2016/062586 (03.06.2016)**(87) PCT publication:  
**WO 2017/088988 (01.06.2017)**

Mail address:

**105082, Moskva, per. Spartakovskij, 2, str. 1,  
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**KORTEN Katrin (DE),  
AJERKHOFF Dirk (DE),  
VILM Patrik (DE),  
SHNIDERS Britta (DE),  
FRAJTAG Nikol (DE),  
GRUMPE Khajnts-Ulrikh (DE),  
SHVARTS Jerg (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF Coatings GmbH (DE)**(54) **METHOD OF PRODUCING A MULTILAYER PAINT SYSTEM**

(57) Abstract:

FIELD: paint industry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a multilayer paint system on a metal base by producing a base coat or several directly applied base coatings on a metal base coated with a hardened system of an electrodeposited coating, obtaining a coating varnish directly on one or on the uppermost of several base coatings, and then combined curing of one or more base coatings and coating varnish, where at least one

base coating material which is used to prepare base coatings contains at least one aqueous dispersion (aD) which contains a polymer, the preparation of which involves sequential radical emulsion polymerization of three mixtures (A), (B), and (C) olefinically unsaturated monomers.

EFFECT: disclosed is a method of producing a multilayer paint system.

13 cl, 3 dwg, 28 tbl

Настоящее изобретение относится к способу получения многослойной красочной системы посредством получения базового покрытия или нескольких нанесенных непосредственно друг на друга базовых покрытий, непосредственно на металлической основе, покрытой затвердевшей системой электроосажденного покрытия, получения покровного лака непосредственно на одном или на самом верхнем из нескольких базовых покрытий, и впоследствии совместного отверждения одного или нескольких базовых покрытий и покровного лака. Кроме того, настоящее изобретение относится к многослойной красочной системе, полученной посредством способа в соответствии с изобретением.

#### Предшествующий уровень техники

Многослойные красочные системы на металлических основах, примерами которых являются многослойные красочные системы в секторе автомобильной промышленности, известны. Такие многослойные красочные системы, по сути, начиная от металлической основы, как правило, содержат электроосажденное покрытие, покрытие, нанесенное непосредственно на электроосажденное покрытие, и которое обычно называют шпатлевым покрытием, по меньшей мере одно покрытие, которое содержит цветные и/или эффектные пигменты, и которое, как правило, называют базовым покрытием, а также покровный лак.

При этом известны основные составы и функции указанных покрытий, а также составы покрытий, необходимых для формирования указанных покрытий, а именно, материалы для электроосажденных покрытий, шпатлевки, составы покрытий, которые содержат цветные и/или эффектные пигменты, и известные как материалы базового покрытия, а также материалы покровного лака. Например, нанесенное методом электроосаждения покрытие служит в основном для защиты основы от коррозии.

Шпатлеванное покрытие служит главным образом для защиты от механических воздействий, например, таких как удары мелких камней, а также для выравнивания неровностей в основе. Следующее покрытие, которое называют базовым покрытием, главным образом отвечает за получение эстетических качеств, таких как цвет и/или оптические эффекты, такие как флоп-эффект, в то время как покровный лак, который затем следует, служит, в частности, для стойкости к царапанию, а также для придания блеска на части многослойной красочной системы.

В предыдущем уровне техники, указанные многослойные красочные системы получают вначале посредством электрофоретического нанесения или осаждения материала, предназначенного для электроосаждения, в частности катодного материала для электроосаждения, на металлическую основу, например, на автомобильный кузов. Металлическая основа может подвергаться различным предварительным обработкам перед осаждением материала для электроосаждения: например, могут наноситься известные покрытия, химически взаимодействующие с основой, такие как фосфатные покрытия, в частности цинкофосфатные покрытия. Операция осаждения материала для электроосаждения, как правило, происходит в соответствующих резервуарах для электроосаждения. После нанесения, покрытую основу удаляют из резервуара, необязательно споласкивают и подвергают самоиспарению и/или подвергают промежуточной сушке, и в конце нанесенный материал для электроосаждения затвердевает. Целью в данном случае является толщина покрытия, составляющая приблизительно 15-25 микрон. Затем непосредственно на затвердевшее электроосажденное покрытие наносят шпатлевку, с необязательным самоиспарением и/или промежуточной сушкой, и последующим отверждением. Для того чтобы обеспечить выполнение затвердевшим шпатлевым покрытием функций, указанных

выше, необходима, например, толщина покрытия, составляющая 25-45 микрон. Далее, непосредственно сверху затвердевшего шпатлевочного покрытия наносят материал базового покрытия, который содержит цветные и/или эффектные пигменты, который необязательно подвергают самоиспарению и/или подвергают промежуточной сушке, и на полученное таким образом базовое покрытие непосредственно наносят материал покровного лака, без отдельного отверждения. Базовое покрытие и покровный лак, необязательно также предварительно подвергают самоиспарению и/или промежуточной сушке, затем совместно они затвердевают (метод нанесения покрытия по влажному нижнему покрытию). Причем затвердевшее базовое покрытие, в принципе, имеет сравнительно низкую толщину покрытия, составляющую 10-20 микрон, при этом, например, для затвердевшего покровного лака желательна толщина покрытия, составляющая 30-60 микрон, например, для того чтобы достичь описанных технологических потребительских свойств. Нанесение шпатлевки, базового покрытия, и материалов покровного лака может осуществляться, например, с использованием методов нанесения, известных специалисту, посредством пневматического нанесения и/или нанесения с помощью электростатического напыления. В настоящее время, только из экологических соображений, шпатлевку и материалы базового покрытия все более часто применяют в виде водных покрывающих материалов.

Многослойные красочные системы указанных видов, и способы их получения, например, описаны в DE 199 48 004 A1, строка 37 строки 17 - строка 22 строки 19, или также в DE 100 43 405 C1, параграф [0018] колонки 3 и параграф [0052] колонки 8 - параграф [0057] колонки 9, совместно с параграфом [0039] колонки 6 - параграфом [0050] колонки 8.

При том, что многослойные красочные системы, полученные соответствующим образом, могут, как правило, соответствовать требованиям, предъявляемым автомобильной промышленностью относительно технологических потребительских свойств и эстетических качеств, в результате экологических и экономических факторов, внимание автопроизводителей в настоящее время все чаще фокусируется на упрощении описанной сравнительно сложной производственной операции.

Таким образом, существуют подходы, где пытаются обойтись без отдельной стадии отверждения состава покрытия, нанесенного непосредственно на затвердевшее электроосажденное покрытие (то есть, состава покрытия, который в описанном выше стандартном способе называют шпатлевкой), и в это же время также, возможно, уменьшить толщину покрытия покрывающей пленки, полученной из указанного состава покрытия. В уровне техники, указанная покрывающая пленка, которая в результате не затвердела отдельно, и которую затем часто называют базовым покрытием (а больше не шпатлевочным покрытием) или, для того чтобы отличить ее от второй пленки базового покрытия, нанесенной сверху нее, ее называют первой пленкой базового покрытия. В некоторых случаях была даже предпринята попытка полностью обойтись без указанной покрывающей пленки (где затем, в указанном случае, просто так называемую пленку базового покрытия получают непосредственно на пленке электроосажденного покрытия, поверх которой, без отдельной стадии отверждения, наносят материал покровного лака; другими словами, в конечном случае, отдельная стадия отверждения также пропускается). Вместо отдельной стадии отверждения и дополнительной заключительной стадии отверждения, затем, намерение состоит в том, чтобы иметь просто одну, заключительную стадию отверждения после нанесения всех покрывающих пленок, нанесенных на пленку электроосажденного покрытия.

Устранение отдельной стадии отверждения состава покрытия, нанесенного

непосредственно на электроосажденное покрытие, является очень преимущественным с точки зрения экологических и экономических аспектов. Причина состоит в том, что это сохраняет электроэнергию и конечно, вся технологическая операция, как правило, может происходить с большей точностью.

5 Тогда, является преимущественным, когда вместо указанной отдельной стадии отверждения, покрывающую пленку, полученную непосредственно на электроосажденном покрытии, просто подвергают самоиспарению при комнатной температуре и/или подвергают промежуточной сушке при повышенных температурах, без осуществления отверждения, которое, как известно, постоянно требует повышенных температур отверждения и/или длительного времени отверждения.

10 Проблема, однако, состоит в том, что применяя указанный способ получения, часто невозможно в настоящее время получить необходимые технологические потребительские и эстетические свойства.

Например, в результате отсутствия отдельного отверждения покрытия, нанесенного непосредственно на электроосажденное покрытие, например первого базового покрытия, до нанесения следующих составов покрытий, таких как, например второй материал базового покрытия и материал покровного лака, могут появляться нежелательные включения воздуха, растворителя и/или влаги, которые могут проявлять себя в виде пузырьков под поверхностью всей красочной системы и могут разрываться во время заключительного затвердевания. В результате указанного в красочной системе образуются полости, при этом такие полости, которые также называют порами и пузырями, приводят к непривлекательному внешнему виду. В результате, количество органического растворителя и/или воды, а также количество воздуха, которое было введено в результате процедуры нанесения всей системы, охватывающей первое базовое покрытие, второе базовое покрытие, и покровный лак, является слишком большим, с тем, чтобы все это количество было базовым выделиться из многослойной красочной системы в ходе стадии окончательного отверждения, без образования дефектов. В случае традиционной производственной операции, как описано выше, где шпатлевочное покрытие сохнет отдельно, до получения обычно сравнительно тонкого базового покрытия (которое в результате содержит лишь сравнительно небольшое количество воздуха, органических растворителей и/или воды), решение указанной проблемы, конечно, является гораздо менее сложным.

Однако, даже при получении многослойных красочных систем, где применение покрывающего материала, упоминаемого в стандартном способе в качестве шпатлевки, полностью исключено, другими словами, систем, где непосредственно на затвердевшее электроосажденное покрытие наносят только материал базового покрытия, описанные проблемы в отношении пор и пузырей также часто встречаются. Причина состоит в том, что, в зависимости от нанесения и применения многослойной красочной системы, подлежащей получению, в случае полного отсутствия покрытия, называемого шпатлевочным покрытием при стандартной операции, для того чтобы получить желательные свойства, требуемая толщина базового покрытия, как правило, должна быть больше толщины базового покрытия в стандартных системах. Также, по этой причине, в указанном случае общая толщина покрывающих пленок, которые должны затвердевать на заключительной стадии отверждения, является значительно выше, чем при стандартной операции.

Другие соответствующие свойства также не всегда достигаются надлежащим образом, при формировании многослойных красочных систем с применением описанного способа. Например, достижение качественного общего внешнего вида, на который, в частности,

влияет эффективное выравнивание применяемых составов покрытий, представляет проблему. В данном случае, реологические свойства составов покрытий должны подбираться с учетом индивидуальных потребностей соответственно описанному рабочему режиму. Подобное применяется в отношении сохранения соответствующей устойчивости против растеканий. Дополнительная сложность состоит в том, чтобы получить нормальную адгезию.

По этой причине, будет преимущественным иметь в своем распоряжении способ получения многослойных красочных систем, который позволил бы отказаться от отдельной стадии отверждения состава покрытия, нанесенного непосредственно на электроосажденное покрытие, и чтобы полученная при этом многослойная красочная система имела отличные технологические потребительские свойства, в частности эстетические характеристики.

#### Задача

Соответственно, задача, решаемая настоящим изобретением, состояла в том, чтобы найти способ получения многослойной красочной системы на металлических основах, где состав покрытия, нанесенный непосредственно на систему электроосажденного покрытия, не затвердевал бы отдельно, а вместо этого, указанный состав покрытия затвердевал бы на совместной стадии отверждения вместе с дополнительными покрывающими пленками, нанесенными впоследствии. Несмотря на указанное упрощение способа, полученные многослойные красочные системы должны демонстрировать отличные технологические потребительские свойства, в частности эстетические характеристики и адгезионные свойства. Более того, в зависимости от требований и отдельной области применения, в результате, должно быть возможным обеспечивать многослойные красочные системы, где одна покрывающая пленка или две, или большее количество покрывающих пленок, расположенных между электроосажденным покрытием и покровным лаком, могут иметь различную толщину покрытия, и в которых при этом, в частности, не существует проблем с порами, которые возникают даже при относительно высокой толщине покрытия.

#### Техническое решение

Было обнаружено, что указанные задачи могут быть решены посредством нового способа получения многослойной красочной системы (М) на металлической основе (S), который содержит

(1) получение затвердевшего электроосажденного покрытия (Е.1) на металлической основе (S) посредством электрофоретического нанесения материала для электроосаждения (е.1) на основу (S), и последующего отверждения материала для электроосаждения (е.1),

(2) получение (2.1) базового покрытия (В.2.1) или (2.2) двух или большего количества нанесенных непосредственно друг на друга базовых покрытий (В.2.2.х) непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии (Е.1) посредством (2.1) нанесения водного материала базового покрытия (b.2.1) непосредственно на электроосажденное покрытие (Е.1) или посредством (2.2) непосредственного нанесения на электроосажденное покрытие (Е.1) двух или большего количества материалов базового покрытия (b.2.2.х) друг на друга,

(3) получение покровного лака (К) непосредственно на (3.1) базовом покрытии (В.2.1) или на (3.2) самом верхнем базовом покрытии (В.2.2.х) посредством нанесения материала покровного лака (к) непосредственно на (3.1) базовое покрытие (В.2.1) или на (3.2) самое верхнее базовое покрытие (В.2.2.х),

(4) совместное отверждение (4.1) базового покрытия (В.2.1) и покровного лака (К)

или (4.2) базовых покрытий (B.2.2.x) и покровного лака (K),

где

материал базового покрытия (b.2.1) или по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x) содержит по меньшей мере одну водную дисперсию (вД),

при этом дисперсия (вД) содержит по меньшей мере один полимер, который имеет размер частиц, который составляет 100-500 нм, и получен посредством последовательной радикальной эмульсионной полимеризации трех смесей (А), (Б), и (В)

олефинненасыщенных мономеров,

- при этом смесь (А) содержит по меньшей мере 50 мас. % мономеров, имеющих растворимость в воде, составляющую менее 0,5 г/л при температуре 25°C, и при этом полимер, полученный из смеси (А), имеет температуру стеклования, составляющую 10-65°C,

- при этом смесь (Б) содержит по меньшей мере один полиненасыщенный мономер, и при этом полимер, полученный из смеси (Б), имеет температуру стеклования,

составляющую -35 - 15°C,

и

- при этом полимер, полученный из смеси (В), имеет температуру стеклования, составляющую -50 - 15°C,

и

I. первую смесь (А) полимеризуют,

II. затем смесь (Б) полимеризуют в присутствии полимера, полученного в соответствии с I.,

и

III. после этого смесь (В) полимеризуют в присутствии полимера, полученного в соответствии с II.

Способ, указанный выше, также называют ниже способом в соответствии с изобретением, и соответственно он является объектом настоящего изобретения.

Предпочтительные варианты осуществления способа в соответствии с изобретением являются очевидными из описания, следующего далее, и из зависимых пунктов формулы изобретения.

Дополнительным объектом настоящего изобретения является многослойная красочная система, полученная посредством способа в соответствии с изобретением.

Способ в соответствии с изобретением позволяет получать многослойные красочные системы без отдельной стадии отверждения покрытия, полученного непосредственно на электроосажденном покрытии. Для больше простоты понимания, для целей настоящего изобретения указанное покрытие называют базовым покрытием. Вместо отдельного отверждения, указанное базовое покрытие совместно затвердевает вместе с необязательно дополнительными базовыми покрытиями, находящимися под покровным лаком, и вместе с покровным лаком. Несмотря на это, многослойные красочные системы при этом имеют отличные технологические потребительские свойства, в частности эстетические характеристики, полученные в результате способа нанесения в соответствии с изобретением.

Подробное описание

Прежде всего, будет объяснен ряд терминов, которые применяют в контексте настоящего изобретения.

Нанесение покрывающего материала на основу, и получение покрывающей пленки на основе, понимаются следующим образом. Рассматриваемый покрывающий материал наносят таким образом, что покрывающая пленка, полученная из него, располагается

на основе, но не должна при этом находиться в прямом контакте с основой. Например, между покрывающей пленкой и основой, могут располагаться другие покрытия.

Например, на стадии (1) на металлической основе (S) получают затвердевшее электроосажденное покрытие (E.1), а между основой и электроосажденным покрытием также может располагаться покрытие, химически взаимодействующее с основой, как описано далее ниже, такое как цинкофосфатное покрытие.

Тот же принцип применяют к нанесению покрывающего материала (b) на покрывающую пленку (A), полученную посредством другого покрывающего материала (a), и к получению покрывающей пленки (B) на другой покрывающей пленке (A).

Покрывающая пленка (B) не должно находиться в контакте с покрывающей пленкой (A), при этом просто требуется расположить ее выше, другими словами на стороне покрывающей пленки (A), которая удалена от основы.

В отличие от указанного, нанесение покрывающего материала непосредственно на основу, или получение покрывающей пленки непосредственно на основе, понимается следующим образом. Рассматриваемый покрывающий материал наносят таким образом, что покрывающая пленка, полученная из него, располагается на основе и находится в прямом контакте с основой. В частности, таким образом, отсутствует другое покрытие, расположенное между покрывающей пленкой и основой.

Конечно, то же применяется к нанесению покрывающего материала (b) непосредственно на покрывающую пленку (A), полученную посредством другого покрывающего материала (a), и к получению покрывающей пленки (B) непосредственно на другой покрывающей пленке (A). В указанном случае две покрывающие пленки находятся в прямом контакте, располагаясь таким образом непосредственно друг на друге. В частности, между покрывающими пленками (A) и (B) отсутствует дополнительное покрытие. Конечно, тот же принцип применяется к непосредственному нанесению друг на друга покрывающих материалов и к получению непосредственно нанесенных друг на друга покрывающих пленок.

Самоиспарение, промежуточная сушка, и отверждение в контексте настоящего изобретения понимаются как такие, которые имеют то же семантическое содержание, которое известно специалисту в данной области в связи со способами получения многослойных красочных систем.

Соответственно, термин "самоиспарение" понимается, в принципе, как обозначающий пассивное или активное испарение органических растворителей и/или воды из покрывающего материала, нанесенного в качестве части получения красочной системы, обычно при температуре окружающей среды (иными словами, при комнатной температуре), например, при 15-35°C, на протяжении, например, 0,5-30 минут. Таким образом, самоиспарение сопровождается испарением органических растворителей и/или воды, которые присутствуют в нанесенном покрывающем материале. Поскольку покрывающий материал все еще является жидким, по меньшей мере непосредственно после нанесения и на начало самоиспарения, то в ходе самоиспарения он может растекаться. Причина состоит в том, что по меньшей мере один покрывающий материал, нанесенный посредством распыления, как правило, наносят в виде капель, и при этом он не обладает однородной толщиной. При этом, по причине содержания органических растворителей и/или воды, материал является жидким и, таким образом, может растекаться, с получением однородной, гладкой покрывающей пленки. В то же время, происходит последовательное испарение органических растворителей и/или воды, возникающее после фазы самоиспарения в сравнительно гладкой покрывающей пленке, которая уже содержит меньше воды и/или растворителя, по сравнению с нанесенным

покрывающим материалом. Однако, после самоиспарения, покрывающая пленка все еще не находится в готовом к эксплуатации состоянии. В то время, как она больше не является текучей, она все еще, например, является мягкой и/или липкой и, возможно, лишь частично высохшей. В частности, покрывающая пленка все еще не отверждена, как описано далее на ниже.

Таким образом, промежуточная сушка также понимается как такая, которая относится к пассивному или активному испарению органических растворителей и/или воды из покрывающего материала, нанесенного в качестве части получения красочной системы, обычно при температуре, повышенной относительно температуры окружающей среды и составляющей, например, от 40 до 90°C, на протяжении, например, 1-60 минут. Также, в ходе промежуточной сушки, по этой причине, нанесенный покрывающий материал будет терять долю органических растворителей и/или воды. В зависимости от конкретного покрывающего материала, в общем, если сравнивать промежуточную сушку с самоиспарением, она происходит, например, при более высоких температурах и/или на протяжении более длительного периода времени, что означает то, что по сравнению с самоиспарением, из нанесенной покрывающей пленки выделяется более высокая доля органических растворителей и/или воды. Однако, даже промежуточная сушка не приводит покрывающую пленку к готовому для эксплуатации состоянию, другими словами, не приводит к получению затвердевшей покрывающей пленки, как описано далее ниже. Обычная последовательность самоиспарения и промежуточной сушки будет, например, такой как самоиспарение нанесенной покрывающей пленки при температуре окружающей среды на протяжении 3 минут, а затем ее промежуточная сушка при температуре 60°C на протяжении 10 минут. Однако, окончательное разграничение двух понятий друг от друга, не является ни необходимым, ни желательным. Для четкости понимания, указанные термины используют для того, чтобы было понятно, что до отверждения, описанного ниже, может происходить различное и последовательное кондиционирование покрывающей пленки. В данном случае, в зависимости от температуры испарения и времени испарения, могут испаряться большие или меньшие доли органических растворителей и/или воды, которые присутствуют в покрывающем материале. В этом случае, необязательно, является даже возможным, что доля полимеров, которые присутствуют в покрывающем материале в качестве связующих веществ, будет подвергаться сшиванию или переплетаться друг с другом, как описано ниже. При этом, как во время самоиспарения, так и во время промежуточной сушки не получают готовой для эксплуатации покрывающей пленки, как это происходит в случае отверждения, описанного ниже. Соответственно, отверждение четко отличается от самоиспарения и промежуточной сушки.

Соответственно, отверждение покрывающей пленки понимается как превращение такой пленки в готовое к эксплуатации состояние, другими словами, в состоянии, в котором основа, обладающая покрывающей пленкой, о которой идет речь, может перемещаться, храниться, и для предполагаемой цели. Тогда, затвердевшая покрывающая пленка, в частности, больше не является мягкой или липкой, а вместо этого имеет нужную физическую кондицию в качестве твердой покрывающей пленки, которая, даже при дополнительном подвержении условиям отверждения, как описано далее ниже, больше не демонстрирует какого-либо значительного изменения своих свойств, таких как твердость или адгезия к основе.

Как известно, покрывающие материалы, в принципе, могут затвердевать физически и/или химически, в зависимости от присутствующих компонентов, таких как связующие вещества и сшивающие агенты. В случае химического отверждения, имеется в виду

термохимическое отверждение и актинично-химическое отверждение. В случае, если, например, покрывающий материал является термохимически отверждаемым, то он может быть самосшивающимся и/или внешне сшивающимся. В контексте настоящего изобретения, указание на то, что покрывающий материал является самосшивающимся и/или внешне сшивающимся означает, что указанный покрывающий материал содержит в качестве связующих веществ полимеры и необязательно сшивающие агенты, которые будут сшиваться друг с другом соответственно. Базовые механизмы, а также связующие вещества и сшивающие агенты (пленкообразующие компоненты), которые при этом могут применяться, описаны далее ниже.

В контексте настоящего изобретения, "отверждаемый физически" или термин "физическое отверждение" означает образование затвердевшей покрывающей пленки в результате выделения растворителя из полимерных растворов или полимерных дисперсий, где отверждение при этом достигается посредством переплетения цепей полимера. Покрывающие материалы указанных видов, как правило, составляют в качестве однокомпонентных покрывающих материалов.

В контексте настоящего изобретения, "термохимически отверждаемый" или термин "термохимическое отверждение" означает перекрестное сшивание покрывающей пленки (образование затвердевшей покрывающей пленки), вызываемое посредством химической реакции реакционноспособных функциональных групп, где энергетическая активация указанной химической реакции возможна посредством тепловой энергии. Различные функциональные группы, которые являются дополняющими друг для друга, могут в этом случае вступать в реакцию друг с другом (дополняющие функциональные группы), и/или образование затвердевшего покрытия основано на реакции автореакционноспособных групп, другими словами, функциональных групп, которые вступают в реакцию между собой с группами своего собственного вида. Примеры подходящих дополняющих реакционноспособных функциональных групп и автореакционноспособных функциональных групп известны из заявки на получение патента Германии DE 199 30 665 A1, например, строка 28 страницы 7 - строка 24 страницы 9.

Такое сшивание может быть самосшивающимся и/или внешне сшивающимся. В случае, когда, например, дополняющие реакционноспособные функциональные группы уже присутствуют в органическом полимере, который применяют в качестве связующего вещества, например, в сложном полиэфире, полиуретане, или поли(мет)акрилат, происходит самосшивание. Внешнее сшивание происходит, например, тогда, когда (первый) органический полимер, содержащий определенные функциональные группы, например, гидроксильные группы, вступает в реакцию с сшивающим агентом, известным как таковой, например, с полиизоцианатом и/или меламиновой смолой. Тогда, сшивающий агент содержит реакционноспособные функциональные группы, которые являются дополняющими для реакционноспособных функциональных групп, которые присутствуют в (первом) органическом полимере, который применяют в качестве связующего вещества.

В частности, в случае внешнего сшивания, предполагаются однокомпонентные и многокомпонентные системы, в частности двухкомпонентные системы, которые известны как таковые.

В термохимически отверждаемых однокомпонентных системах, компоненты для сшивания, например, органические полимеры в качестве связующих веществ и сшивающие агенты, присутствуют одновременно друг с другом, другими словами в виде одного компонента. Необходимость этого состоит в том, что компоненты, которые

подлежат сшиванию, вступают в реакцию друг с другом - иными словами, вступают в реакции отверждения - лишь при сравнительно высоких температурах, составляющих, например, более 100°C. В ином случае будет необходимо хранить компоненты для сшивания отдельно друг от друга и смешивать их друг с другом лишь непосредственно перед нанесением на основу, для того чтобы предотвратить преждевременное, по меньшей мере частичное, термохимическое отверждение (сравните с двухкомпонентными системами). В качестве примерной комбинации, могут быть упомянуты сложные полиэферы с гидроксильными функциональными группами и/или полиуретаны с меламинами смолами и/или блокированные полиизоцианаты в качестве сшивающих агентов.

В термохимически отверждаемых двухкомпонентных системах, компоненты, которые подлежат сшиванию, например, органические полимеры в качестве связующих веществ и сшивающие агенты, присутствуют отдельно друг от друга, по меньшей мере в виде двух компонентов, которые не объединяют до непосредственного нанесения. Этот вид выбирают тогда, когда компоненты для сшивания подвергаются реакции друг с другом даже при температурах окружающей среды или немного повышенных температурах составляющих, например, 40-90°C. В качестве примерной комбинации, могут быть упомянуты сложные полиэферы с гидроксильными функциональными группами и/или полиуретаны и/или поли(мет)акрилаты со свободными полиизоцианатами в качестве сшивающего агента.

Также возможно, когда органический полимер в качестве связующего вещества имеет как самосшивающиеся, так и внешне сшивающиеся функциональные группы, и затем объединяется со сшивающими агентами.

В контексте настоящего изобретения, "актинично-химически отверждаемый", или термин "актинично-химическое отверждение", относится к тому случаю, когда отверждение возможно с применением актиничного излучения, причем оно представляет собой электромагнитное излучение, такое как ближняя инфракрасная область спектра (БИК) и УФ-излучение, в частности УФ-излучение, а также корпускулярное излучение, например, пучки электронов, применяемые для отверждения. Отверждение посредством УФ-излучения обычно вызывается с помощью радикальных или катионных фотоинициаторов. Типичными актинично отверждаемыми функциональными группами являются углерод-углеродные двойные связи, где в этом случае, как правило, применяются радикальные фотоинициаторы. Актиничное отверждение также основано на химическом сшивании.

Конечно, во время отверждения, указанного как химическое отверждение, всегда будет происходить также и физическое отверждение, другими словами, переплетение полимерных цепей. Физическое отверждение может даже быть преобладающим. При условии, что он включает по меньшей мере пропорцию пленкообразующих компонентов, которые являются химически отверждаемыми, тем не менее, покрывающий материал указанного вида определяется как химически отверждаемый.

Из указанного выше следует, что в соответствии с природой покрывающего материала и компонентов, из которых он состоит, отверждение происходит в результате различных механизмов, которые, конечно, также вызывают необходимость в разных условиях на стадии отверждения, в частности, различных температур отверждения и времени отверждения.

В случае чисто физического отверждения, отверждение происходит предпочтительно в диапазоне температур между 15 и 90°C на протяжении периода времени, составляющего 2-48 часов. Тогда, в указанном случае, отверждение отличается от

самоиспарения и/или промежуточной сушки, если это является подходящим, исключительно продолжительностью кондиционирования покрывающей пленки. Кроме того, различие между самоиспарением и промежуточной сушкой не является ощутимым. Например, может быть возможным, если покрывающую пленку, полученную

5 посредством нанесения отверждаемого физически покрывающего материала, например, вначале подвергают самоиспарению или промежуточной сушке при температуре 15-35°C на протяжении 0,5-30 минут, а затем она затвердевает при температуре 50°C на протяжении 5 часов.

Однако, предпочтительно, по меньшей мере некоторые из покрывающих материалов, предназначенные для применения в способе в соответствии с изобретением, другими

10 словами, материалы для электроосаждения, водные материалы базового покрытия, и материалы покровного лака, являются термохимически отверждаемыми, и особенно предпочтительно являются термохимически отверждаемыми и внешне сшивающимися.

В принципе, и в контексте настоящего изобретения, отверждение термохимически отверждаемых однокомпонентных систем предпочтительно осуществляют при

15 температурах, составляющих 100-250°C, предпочтительно 100-180°C, на протяжении 5-60 минут, предпочтительно 10-45 минут, так как указанные условия, как правило, необходимы для реакций химического сшивания, для превращения покрывающей пленки в затвердевшую покрывающую пленку. Соответственно, это происходит, когда

20 при этом фаза самоиспарения и/или промежуточной сушки, которая осуществляется перед отверждением, происходит при более низких температурах и/или на протяжении более короткого периода времени. В таком случае, например, самоиспарение может происходить при температуре 15-35°C на протяжении, например, 0,5-30 минут, и/или промежуточная сушка может происходить, например, при температуре 40-90°C на

25 протяжении, например, 1-60 минут.

В принципе, и в контексте настоящего изобретения, отверждение термохимически отверждаемых двухкомпонентных систем осуществляют, например, при температурах 15-90°C, в частности 40-90°C, на протяжении 5-80 минут, предпочтительно 10-50 минут. Соответственно, это происходит, когда фаза самоиспарения и/или промежуточной

30 сушки, которую осуществляют до отверждения, происходит при более низких температурах и/или на протяжении более короткого времени. В таком случае, например, уже больше нет смысла делать какие-либо различия между понятиями самоиспарения и промежуточной сушки. Фаза самоиспарения или промежуточной сушки, которая предшествует отверждению, может происходить, например, при температуре 15-35°C

35 на протяжении, например, 0,5-30 минут, но в любом случае, при более низких температурах и/или на протяжении более короткого периода времени, чем отверждение, которое затем следует.

Указанное, конечно, не исключает возможности того, что при этом термохимически отверждаемая двухкомпонентная система затвердевает при более высоких температурах.

40 Например, на стадии (4) способа в соответствии с изобретением, как описано более подробно далее ниже, пленка базового покрытия или две, или большее количество пленок базового покрытия затвердевают совместно с пленкой покровного лака. В случае, когда в пленках присутствуют как термохимически отверждаемые однокомпонентные системы, так и двухкомпонентные системы, например,

45 однокомпонентный материал базового покрытия и двухкомпонентный материал покровного лака, то, например, совместное отверждение, конечно, будет зависеть от условий отверждения, необходимых для однокомпонентной системы.

Все температуры, указанные в контексте настоящего изобретения, должны

пониматься как температура помещения, в котором находится покрываемая основа. Таким образом, указанное не означает, что необходимо, чтобы сама основа имела температуру, о которой идет речь.

Методы измерений, которые будут применяться в контексте настоящего изобретения для определения некоторых характерных переменных, являются очевидными из раздела Примеров. Если при этом явно не указано иное, эти методы измерения должны применяться для определения соответствующей характерной переменной.

Если в контексте настоящего изобретения делается ссылка на официальный стандарт, без указания официального срока действия, то ссылка, конечно, относится к версии стандарта, действующего на дату подачи заявки или, если отсутствует действующая версия на указанную дату, к наиболее поздней действующей версии.

Способ в соответствии с изобретением

В способе в соответствии с изобретением, многослойная красочная система создается на металлической основе (S).

Рассматриваемые металлические основы (S), по сути, включают основы, содержащие или состоящие, например, из железа, алюминия, меди, цинка, магния, и их сплавов, а также из стали в любом из самых разнообразных форм и составов. Предпочтительные основы представляют собой основы из железа и стали, примерами которых являются обычные железные и стальные основы, которые применяются в секторе автомобильной промышленности. Основы сами по себе могут быть любой формы - то есть, они, например, могут быть простыми металлическими панелями, или же сложными элементами, в частности, такими как автомобильные кузова и их части.

До стадии (1) способа в соответствии с изобретением, металлические основы (S) могут предварительно обрабатываться традиционным способом - то есть, например, очищаться и/или обеспечиваться известными покрытиями, химически взаимодействующими с основой. Очистление может осуществляться механически, например, посредством зачистки, шлифовки и/или полировки, и/или химически посредством методов травления, посредством начального протравливания в кислотных или щелочных ваннах, например, с помощью использования соляной или серной кислоты. Очистление с применением органических растворителей или водных растворов для очистки поверхности, конечно, также возможно. Предварительная обработка также может осуществляться посредством нанесения покрытий, химически взаимодействующих с основой, в частности посредством фосфатирования и/или хромирования, предпочтительно фосфатирования. В любом случае, металлические основы предпочтительно обеспечивают покрытиями, химически взаимодействующими с основой, в частности, фосфатируют, предпочтительно обеспечивают цинкфосфатным покрытием.

На стадии (1) способа в соответствии с изобретением, для получения затвердевшего электроосажденного покрытия (E.1) на металлической основе (S) применяют электрофоретическое нанесение материала для электроосаждения (e.1) на основу (S) и последующее отверждение материала для электроосаждения (e.1).

Материал для электроосаждения (e.1), который применяют на стадии (1) способа в соответствии с изобретением, может быть катодным или анодным материалом для электроосаждения. Предпочтительно, он является катодным материалом для электроосаждения. Материалы для электроосаждения были давно известны специалистам в данной области. Они представляют собой водные покрывающие материалы, которые должны быть подходящими для электрофоретического нанесения на металлическую основу. Они содержат по меньшей мере анионные или катионные полимеры в качестве связующих веществ. Указанные полимеры содержат

функциональные группы, которые потенциально являются анионными, что означает то, что они могут превращаться в анионные группы, например, в группы карбоновой кислоты, или содержат функциональные группы, которые потенциально являются катионными, что означает то, что они могут превращаться в катионные группы, например, аминогруппы. Превращение в заряженные группы, как правило, достигают посредством применения соответствующих нейтрализующих агентов (органических аминов (анионных), органических карбоновых кислот, таких как муравьиная кислота (катионные)), где при этом в результате получают анионные или катионные полимеры. Материалы для электроосаждения, как правило, и, следовательно, предпочтительно, дополнительно содержат обычные противокоррозионные пигменты. Катодные материалы для электроосаждения, которые являются предпочтительными в соответствии с изобретением, предпочтительно содержат катионные полимеры в качестве связующих веществ, в частности, простые полиэфирамины с гидроксильными функциональными группами, которые предпочтительно имеют ароматические структурные звенья. Такие полимеры, как правило, получают посредством реакции соответствующих эпоксидных смол на основе бисфенола с аминами, такими как, например, моно- и диалкиламины, алканоламины и/или диалкиламиноалкиламины. Указанные полимеры применяют в частности в комбинации с традиционными блокированными полиизоцианатами. В качестве примера можно сослаться на материалы для электроосаждения, описанные в публикациях WO 9833835 A1, WO 9316139 A1, WO 0102498 A1, и WO 2004018580 A1.

По этой причине, предпочтительно, материал для электроосаждения (е.1) является по меньшей мере термохимически отверждаемым и, в частности, он является внешне сшивающимся. Предпочтительно, материал для электроосаждения (е.1) является термохимически отверждаемым однокомпонентным покрывающим материалом.

Материал для электроосаждения (е.1) предпочтительно содержит в качестве связующего вещества эпоксидную смолу с гидроксильными функциональными группами, и полностью блокированный полиизоцианат в качестве сшивающего агента. Эпоксидная смола предпочтительно является катодной, в частности, содержащей аминогруппы.

Также известным является электрофоретическое нанесение материала для электроосаждения (е.1) указанного вида, что происходит на стадии (1) способа в соответствии с изобретением. Нанесение осуществляется электрофоретически. Указанное означает, что вначале, металлическую деталь, подлежащую покрытию, погружают в ванну для погружения, которая содержит покрывающий материал, и между металлической деталью и противoeлектродом применяется электрическое поле постоянного тока. Таким образом, деталь служит в качестве электрода; вследствие заряда на полимерах, применяемых в качестве связующих веществ, в результате действия электрического поля нелетучие составляющие компоненты материала для электроосаждения перемещаются к основе, и осаждаются на основе, в результате чего получают электроосажденную пленку. В случае, например, катодного материала для электроосаждения, подсоединяется в качестве катода, а ионы гидроксида, которые образуются в результате электролиза воды, осуществляют нейтрализацию катионного связующего вещества, способствуя его осаждению на основе, и при этом формируется электроосажденная пленка. Таким образом, способ представляет один из способов нанесения посредством электрофоретического осаждения.

После нанесения материала для электроосаждения (е.1), покрытую основу (S) удаляют из резервуара, необязательно споласкивают, например, ополаскивающими растворами на основе воды, и затем необязательно подвергают самоиспарению и/или промежуточной сушке, и наконец, нанесенный материал для электроосаждения

затвердевает.

Нанесенный материал для электроосаждения (е.1) (или нанесенную, но все еще не затвердевшую электроосажденную пленку) подвергают самоиспарению, например, при температуре 15-35°C, на протяжении, например, 0,5-30 минут и/или промежуточной сушке при температуре, составляющей предпочтительно 40-90°C, на протяжении, например, 1-60 минут.

Материал для электроосаждения (е.1), нанесенный на основу (или нанесенная, но все еще не затвердевшая пленка электроосажденного покрытия) затвердевает предпочтительно при температурах, составляющих 100-250°C, предпочтительно 140-220°C, на протяжении 5-60 минут, предпочтительно 10-45 минут, в результате чего получают затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1).

Указанные условия самоиспарения, промежуточной сушки, и отверждения применяются, в частности, в предпочтительном случае, когда материал для электроосаждения (е.1) содержит термохимически отверждаемый однокомпонентный покрывающий материал, как описано выше. Это, однако, не исключает применения материала для электроосаждения, который представляет собой иным образом затвердевающий покрывающий материал, и/или применения отличающихся условий самоиспарения, промежуточной сушки, и отверждения.

Толщина пленки затвердевшего электроосажденного покрытия составляет, например, 10-40 микрометров, предпочтительно 15-25 микрометров. Любую толщину пленок, указанную в контексте настоящего изобретения, необходимо понимать, как толщину сухих пленок. Такой является толщина затвердевшей пленки в каждом случае. Следовательно, если указано, что покрывающий материал наносят с определенной толщиной пленки, то указанное означает, что покрывающий материал наносят таким образом, чтобы получать указанную толщину пленки после отверждения.

На стадии (2) способа в соответствии с изобретением, получают (2.1) пленку базового покрытия (В.2.1), или получают (2.2) две или большее количество непосредственно нанесенных друг на друга пленок базового покрытия (В.2.2.x). Пленки получают посредством нанесения (2.1) водного материала базового покрытия (b.2.1) непосредственно на затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1), или посредством (2.2) нанесения на затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1) двух или большего количества материалов базового покрытия (b.2.2.x) непосредственно друг на друга.

Таким образом, непосредственное нанесение друг на друга двух или большего количества материалов базового покрытия (b.2.2.x) на затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1) означает, что вначале непосредственно на электроосажденное покрытие наносят первый материал базового покрытия, и после этого непосредственно на пленку первого материала базового покрытия наносят второй материал базового покрытия. Затем непосредственно на пленку второго материала базового покрытия наносят необязательный третий материал базового покрытия. Таким же образом указанный способ может затем повторяться для последующих материалов базового покрытия (т.е., четвертого, пятого, и т.д., материала базового покрытия).

После этого, пленка базового покрытия (В.2.1) или первая пленка базового покрытия (В.2.2.x) располагается непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии (Е.1).

Термины материал базового покрытия и пленка базового покрытия, в отношении покрывающих материалов, нанесенных и покрывающих пленок, полученных на стадии (2) способа в соответствии с изобретением, используют для большей простоты понимания. Пленки базового покрытия (В.2.1) и (В.2.2.x) не затвердевают отдельно, а

вместо этого затвердевают совместно с материалом покровного лака. Отверждение по этой причине происходит аналогично с отверждением материалов базового покрытия, которое применяется в стандартном способе, описанном во введении. В частности, покрывающие материалы, которые применяются на стадии (2) способа в соответствии с изобретением, не затвердевают отдельно, подобно покрывающим материалам, указанным в качестве шпатлевок в стандартном способе.

Водный материал базового покрытия (b.2.1), который применяют на стадии (2.1), описан подробно далее ниже. Однако, в первом предпочтительном варианте осуществления, он является по меньшей мере термохимически отверждаемым, и более особо предпочтительно, он является внешне сшивающимся. Материал базового покрытия (b.2.1) в данном случае предпочтительно является однокомпонентным покрывающим материалом. Материал базового покрытия (b.2.1) в данном случае предпочтительно содержит комбинацию по меньшей мере одного полимера с гидроксильными функциональными группами, в качестве связующего вещества, выбранного из группы, состоящей из полиакрилатов (например, полимер с гидроксильными функциональными группами, содержащий дисперсию (вД)), полиуретанов, сложных полиэфиров, и сополимеров указанных полимеров, примерами при этом являются полиуретан-полиакрилаты, а также по меньшей мере одной меламиновой смолы в качестве сшивающего агента.

В зависимости от области применения, в равной степени возможным и, следовательно, вторым предпочтительным вариантом осуществления, является применение материалов базового покрытия (b.2.1), которые содержат лишь небольшое количество, которое составляет менее 5 мас. %, предпочтительно менее 2,5 мас. %, из расчета общей массы материала базового покрытия, сшивающих агентов, таких как, в частности, меламиновые смолы. Дополнительно предпочтительным в указанном варианте осуществления является то, что сшивающие агенты не присутствуют вообще. Несмотря на это, во всей конструкции достигается отличное качество. Дополнительное преимущество случая, когда не применяют сшивающие агенты и, следовательно, имеют менее сложный в составе покрывающий материал, заключается в увеличении свободы составления материала базового покрытия. Также может быть повышен срок годности, вследствие предотвращения возможных реакций на части реакционноспособных компонентов.

Материал базового покрытия (b.2.1) может наноситься посредством способов нанесения жидких покрывающих материалов, известных специалисту, например, посредством погружения, нанесения ножевым устройством, распыления, нанесения с помощью роликов, или подобного. Предпочтение отдают применению нанесения посредством методов распыления, таких как, например, распыление с использованием сжатого воздуха (пневматическое нанесение), распыление без использования воздуха, нанесение с использованием высокоскоростного вращения, нанесение с помощью электростатического напыления (ESTA), например, необязательно совместно с распылением с подогревом, например, с применением горячего воздуха (горячее распыление). Особенно предпочтительно, материал базового покрытия (b.2.1) наносят посредством пневматического распыления или нанесения с помощью электростатического напыления. Нанесение материала базового покрытия (b.2.1) соответственно приводит к получению пленки базового покрытия (B.2.1), другими словами, пленки материала базового покрытия (b.2.1), который наносят непосредственно на электроосажденное покрытие (E.1).

После нанесения, нанесенный материал базового покрытия (b.2.1) или

соответствующую пленку базового покрытия (В.2.1) подвергают самоиспарению, например, при температуре 15-35°C, например, на протяжении 0,5-30 минут, и/или промежуточной сушке при температуре, составляющей предпочтительно 40-90°C, например, на протяжении 1-60 минут. Предпочтение отдают вначале самоиспарению

5 при температуре 15-35°C на протяжении 0,5-30 минут, за чем следует промежуточная сушка при температуре 40-90°C, например, на протяжении 1-60 минут. Описанные условия самоиспарения и промежуточной сушки, в частности могут применяться к предпочтительному случаю, где материал базового покрытия (b.2.1) является термохимически отверждаемым однокомпонентным покрывающим материалом.

10 Указанное, однако, не исключает возможности того, что материал базового покрытия (b.2.1) может отверждаться по другому, и/или возможности применения других условий самоиспарения и/или промежуточной сушки.

Во время стадии (2) способа в соответствии с изобретением, пленка базового покрытия (В.2.1) не затвердевает, т.е. предпочтительно не подвергается действию

15 температур, составляющих более 100°C, на протяжении более длительного периода, чем 1 минута, и более предпочтительно вообще не подвергается действию температур, составляющих более 100°C. Указанное является прямым и понятным следствием стадии (4) способа в соответствии с изобретением, которая описана далее ниже. Поскольку пленка базового покрытия затвердевает лишь на стадии (4), то она не может уже

20 затвердевать на стадии (2), так как в этом случае отверждение на стадии (4) больше не будет возможным.

Водные материалы базового покрытия (b.2.2.x), которые применяют на стадии (2.2) способа в соответствии с изобретением, также подробно описаны далее ниже. В первом предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере один из материалов

25 базового покрытия, которые применяют на стадии (2.2), по меньшей мере является термохимически отверждаемым, и особенно предпочтительно, является внешне сшивающимся. Более предпочтительно, указанное верно для всех материалов базового покрытия (b.2.2.x). Предпочтение в данном случае отдают по меньшей мере одному материалу базового покрытия (b.2.2.x), который при этом является однокомпонентным,

30 и даже более предпочтительно, указанное верно для всех материалов базового покрытия (b.2.2.x). В данном случае, предпочтительно по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x) в качестве связующего вещества содержит комбинацию по меньшей мере одного полимера с гидроксильными функциональными группами, выбранного из группы, состоящей из полиакрилатов (например, полимер с

35 гидроксильными функциональными группами, который содержит дисперсию (вД)), полиуретанов, сложных полиэфиров и сополимеров указанных полимеров, например, полиуретан-полиакрилатов, и по меньшей мере одной меламиновой смолы в качестве сшивающего агента. Более предпочтительно, указанное верно для всех материалов базового покрытия (b.2.2.x).

40 Тем не менее, также возможным и, следовательно, также предпочтительным вариантом осуществления, в зависимости от области применения, является применение по меньшей мере одного материала базового покрытия (b.2.2.x), который содержит лишь небольшое количество, составляющее менее 5 мас. %, предпочтительно менее 2,5 мас. %, сшивающих агентов, таких как меламиновые смолы, в частности, из расчета

45 общей массы материала базового покрытия. Даже более предпочтительным в указанном варианте осуществления является, когда сшивающие агенты не содержатся вообще. Указанное выше предпочтительно применяют ко всем применяемым материалам базового покрытия (b.2.2.x). Несмотря на это, в общем системе достигается отличное

качество. Другими преимуществами являются отсутствие ограничений при составлении и устойчивость при хранении.

Материалы базового покрытия (b.2.2.x) могут наноситься посредством способов нанесения жидких покрывающих материалов, известных специалисту в данной области, например, посредством погружения, нанесения ножевым устройством, распыления, нанесения с помощью роликов или, например, подобного. Предпочтение отдают применению нанесения посредством методов распыления, например, таких как распыление с использованием сжатого воздуха (пневматическое нанесение), распыление без использования воздуха, нанесение с использованием высокоскоростного вращения, нанесение с помощью электростатического напыления (ESTA), необязательно совместно с распылением с подогревом, например, с использованием горячего воздуха (горячее распыление). Особенно предпочтительно, материалы базового покрытия (b.2.2.x) наносят посредством пневматического распыления и/или нанесения с помощью электростатического напыления.

На стадии (2.2) способа в соответствии с изобретением, приняты следующие обозначения. Материалы базового покрытия и пленки базового покрытия, как правило, обозначаются как (b.2.2.x) и (B.2.2.x), причем x может заменяться другими буквами, которые соответственно подходят при обозначении определенных отдельных материалов базового покрытия и пленок базового покрытия.

Первый материал базового покрытия и первая пленка базового покрытия могут обозначаться посредством a; самый верхний материал базового покрытия и самая верхняя пленка базового покрытия могут обозначаться посредством z. Эти два материала базового покрытия и пленки базового покрытия в любом случае присутствуют на стадии (2.2). Любым пленкам между ними может предоставляться последовательное обозначение, такое как b, c, d и так далее.

В результате нанесения первого материала базового покрытия (b.2.2.a), соответственно, непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии (E.1) получают пленку базового покрытия (B.2.2.a). По меньшей мере одну дополнительную пленку базового покрытия (B.2.2.x) затем получают непосредственно на пленке базового покрытия (B.2.2.a). В случае, если получают две или большее количество дополнительных пленок базового покрытия (B.2.2.x), их получают в прямой последовательности. Например, можно получать только одну дополнительную пленку базового покрытия (B.2.2.x), в случае чего, указанная пленка располагается в многослойной красочной системе непосредственно под пленкой покровного лака (K), по сути, которая получена и, таким образом, может называться пленкой базового покрытия (B.2.2.z) (смотри также Фигуру 2). Также возможным, например, является получение двух дополнительных пленок базового покрытия (B.2.2.x), в случае чего, пленка, полученная непосредственно на базовом покрытии (B.2.2.a), может обозначаться как (B.2.2.b), и при этом пленка, расположенная непосредственно под пленкой покровного лака (K), в свою очередь, может обозначаться как (B.2.2.z) (смотри также Фигуру 3).

Материалы базового покрытия (b.2.2.x) могут быть одинаковыми или разными. Также возможно при этом получать две или большее количество пленок базового покрытия (B.2.2.x) с применением одинакового материала базового покрытия, и одну или большее количество дополнительных пленок базового покрытия (B.2.2.x) получать с применением одного или большего количества разных материалов базового покрытия.

Нанесенные материалы базового покрытия (b.2.2.x), как правило, отдельно и/или совместно друг с другом, подвергают самоиспарению и/или промежуточной сушке.

Предпочтительно, на стадии (2.2) самоиспарение происходит при температуре 15-35°C на протяжении 0,5-30 мин, и промежуточная сушка происходит при температуре 40-90°C на протяжении, например, 1-60 мин. Последовательность самоиспарения и/или промежуточной сушки отдельной или двух или большего количества пленок базового покрытия (B.2.2.x) может быть подобрана в соответствии с требованиями конкретного случая. Описанные выше предпочтительные условия самоиспарения и промежуточной сушки, в частности, применяются в предпочтительном случае, где по меньшей мере один материал базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно все материалы базового покрытия (b.2.2.x), содержат термохимически отверждаемые однокомпонентные покрывающие материалы. Указанное не исключает, однако, что материалы базового покрытия (b.2.2.x) при этом представляют собой покрывающие материалы, которые могут затвердевать разными способами, и/или не исключает применение разных условий самоиспарения и/или промежуточной сушки.

Если первую пленку базового покрытия получают посредством нанесения первого материала базового покрытия, и при этом дополнительную пленку базового покрытия получают посредством нанесения того же материала базового покрытия, то очевидно, что обе пленки основываются на одинаковом материале базового покрытия. Но при этом очевидно, что нанесение происходит в две стадии, что означает то, что материал базового покрытия, о котором идет речь, в смысле способа в соответствии с изобретением, соответствует первому материалу базового покрытия (b.2.2.a) и дополнительному материалу базового покрытия (b.2.2.z). Описанная система также часто упоминается как однослойная система пленки базового покрытия, полученная в два нанесения. Однако, поскольку во время фактического лакокрасочного покрытия на поточной линии (ППО), технические условия в случае автоматической линии для окраски всегда предписывают наличие определенного промежутка времени между первым нанесением и вторым нанесением, во время которого основу, например автомобильной кузов, доводят до нужной физической кондиции, например, при температуре 15-35°C, то есть при этом происходит самоиспарение, то формально будет более понятным охарактеризовать указанную систему как систему двухслойного базового покрытия. Таким образом, описанный рабочий режим должен быть отнесен ко второму варианту осуществления способа в соответствии с изобретением.

Ряд предпочтительных вариантов последовательностей пленок базового покрытия для материалов базового покрытия (b.2.2.x) может быть описан следующим образом.

Является возможным получить первую пленку базового покрытия, например, посредством нанесения с помощью электростатического напыления (ESTA) или посредством пневматического нанесения первого материала базового покрытия непосредственно на затвердевшее электроосажденное покрытие, осуществить самоиспарение и/или промежуточную сушку, как описано выше, и затем получить вторую пленку базового покрытия посредством непосредственного нанесения второго материала базового покрытия, который отличается от первого материала базового покрытия. Второй материал базового покрытия также может наноситься посредством нанесения с помощью электростатического напыления или посредством пневматического нанесения, в результате чего получают вторую пленку базового покрытия непосредственно на первой пленке базового покрытия. Конечно, между нанесениями и/или после нанесений возможно снова осуществлять самоиспарение и/или промежуточную сушку. Предпочтительно, указанный вариант осуществления стадии (2.2) выбирают, когда вначале непосредственно на электроосажденном покрытии должна быть получена подготовительная для нанесения цвета пленка базового

покрытия, как описано более подробно далее ниже, а затем непосредственно на первой пленке базового покрытия должна быть получена придающая цвет - и/или визуальный эффект пленка базового покрытия, как описано более подробно далее ниже. В этом случае первая пленка базового покрытия получена на основе подготовительного для нанесения цвета материала базового покрытия, вторая пленка базового покрытия получена на основе придающего цвет - и/или визуальный эффект материала базового покрытия. Является также возможным, например, применять указанный второй материал базового покрытия в две стадии, как описано выше, тем самым получая две дополнительные, нанесенные непосредственно друг на друга пленки базового покрытия, непосредственно на первой пленке базового покрытия.

Является также возможным получать три пленки базового покрытия, в прямой последовательности, непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии, причем пленки базового покрытия представляют собой пленки на основе трех разных материалов базового покрытия. Например, могут быть получены подготовительная для нанесения цвета пленка базового покрытия, дополнительная пленка на основе придающего цвет - и/или визуальный эффект материала базового покрытия, и дополнительная пленка на основе второго придающего цвет - и/или визуальный эффект материала базового покрытия. Между и/или после отдельных нанесений и/или после всех трех нанесений, в свою очередь, возможно осуществлять самоиспарение и/или промежуточную сушку.

Таким образом, варианты осуществления, предпочтительные в контексте настоящего изобретения, содержат получение на стадии (2.2) способа в соответствии с изобретением двух или трех пленок базового покрытия. В этом случае является предпочтительным, если пленка базового покрытия, полученная непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии, основана на подготовительном для нанесения цвета материале базового покрытия. Вторая и любая третья пленка основаны либо на одном и том же придающем цвет- и/или визуальный эффект материале базового покрытия, или на первом придающем цвет- и/или визуальный эффект материале базового покрытия и на отличающемся втором придающем цвет- и/или визуальный эффект материале базового покрытия.

Во время стадии (2) способа в соответствии с изобретением, пленки базового покрытия (В.2.2.х) не затвердевают - то есть, они предпочтительно не подвергаются действию температур, составляющих более 100°C, на протяжении более длительного периода времени, чем 1 минута, и предпочтительно вообще не подвергаются действию температур, составляющих более 100°C. Это ясно и непосредственно видно из стадии (4) способа в соответствии с изобретением, описанной далее ниже. По той причине, что пленки базового покрытия затвердевают только на стадии (4), они не могут быть уже затвердевшими на стадии (2), поскольку в этом случае отверждение на стадии (4) будет больше невозможным.

Материалы базового покрытия (b.2.1) и (b.2.2.х) наносят таким образом, что пленка базового покрытия (В.2.1), а также отдельные пленки базового покрытия (В.2.2.х), после отверждения, которое происходило на стадии (4), имеют толщину пленки, которая составляет, например, 5-50 микрон, предпочтительно 6-40 микрон, особенно предпочтительно 7-35 микрон. На стадии (2.1), предпочтение отдают получению пленок более высокой толщины, составляющей 15-50 микрон, предпочтительно 20-45 микрон. На стадии (2.2), отдельные пленки базового покрытия имеют тенденцию к более низкой толщине пленок, в то время как вся система при этом снова в результате имеет толщину пленок, которые находятся в пределах величины одной

пленки базового покрытия (В.2.1). В случае двух пленок базового покрытия, например, первая пленка базового покрытия (В.2.2.а) предпочтительно имеет толщину пленки, составляющую 5-35, в частности 10-30 микрон, и вторая пленка базового покрытия (В.2.2.З) предпочтительно имеет толщину пленки, составляющую 5-35 микрон, в частности 10-30 микрон, при этом общая толщина пленок не превышает 50 микрон.

На стадии (3) способа в соответствии с изобретением, пленку покровного лака (К) получают непосредственно (3.1) на пленке базового покрытия (В.2.1) или (3.2) на самой верхней пленке базового покрытия (В.2.2.з). Указанное осуществляют посредством соответствующего нанесения материала покровного лака (к).

Материал покровного лака (к) может быть любым желательным прозрачным покрывающим материалом, известным в указанном смысле специалисту в данной области. "Прозрачный" означает, что полученная пленка, образованная таким покрывающим материалом, не является непрозрачно окрашенной, а вместо этого имеет такую структуру, что цветная располагающаяся под ней система базового покрытия является видимой. Однако, как известно, указанное не исключает возможности включения в материал покровного лака, в незначительных количествах, пигментов, при этом указанные пигменты, например, могут поддерживать интенсивность цвета всей системы.

Покрывающие материалы, о которых идет речь, представляют собой водные, или содержащие растворитель, прозрачные покрывающие материалы, которые могут быть составлены не только в качестве однокомпонентных, а также в качестве двухкомпонентных или многокомпонентных покрывающих материалов. Кроме того, также подходящими являются материалы покровного лака в виде суспензии порошка. При этом материалы покровного лака на основе растворителя являются предпочтительными.

Применяемые материалы покровного лака (к), в частности, могут быть термохимически отверждаемыми и/или актинично-химически отверждаемыми. В частности, они являются термохимически отверждаемыми и внешне сшивающимися.

По этой причине, обычно и предпочтительно, материалы покровного лака в качестве связующего вещества содержат по меньшей мере один (первый) полимер, имеющий функциональные группы, и по меньшей мере один сшивающий агент, который имеет функциональную группу, дополняющую функциональные группы связующего вещества. Предпочтительно, в качестве связующего вещества применяют по меньшей мере один поли(мет)акрилатный полимер с гидроксильными функциональными группами, и свободный полиизоцианат в качестве сшивающего агента.

Подходящие материалы покровного лака описаны, например, в WO 2006042585 A1, WO 2009077182 A1, или также в WO 2008074490 A1.

Материал покровного лака (к) наносят посредством способов нанесения жидких покрывающих материалов, известных специалисту в данной области, например, посредством погружения, нанесения ножевым устройством, распыления, нанесения с помощью роликов, или подобного. Предпочтение отдают применению нанесения посредством методов распыления, например, такие как распыление с использованием сжатого воздуха (пневматическое нанесение), и нанесение с помощью электростатического напыления (ESTA).

После нанесения, материал покровного лака (к) или соответствующую пленку покровного лака (К) подвергают самоиспарению и/или промежуточной сушке, предпочтительно при температуре 15-35°C на протяжении 0,5-30 минут. Указанные

условия самоиспарения и промежуточной сушки, в частности, применяют в предпочтительном случае, где материал покровного лака (k) является термохимически отверждаемым двухкомпонентным покрывающим материалом. При этом указанное не исключает возможности того, что материал покровного лака (k) будет иным образом отверждаемым покрывающим материалом, и/или при этом будут применяться другие условия самоиспарения и/или промежуточной сушки.

Материал покровного лака (k) наносят таким образом, что пленка покровного лака после отверждения, которое происходило на стадии (4), имеет толщину пленки, составляющую, например, 15-80 микрон, предпочтительно 20-65 микрон, особенно предпочтительно 25-60 микрон.

Конечно, в способе в соответствии с изобретением не исключены дополнительные покрывающие материалы, например, дополнительные материалы покровного лака, которые при этом наносятся после нанесения материала покровного лака (k), и дополнительные покрывающие пленки, например, дополнительные пленки покровного лака, которые при этом получают таким образом. Такие дополнительные покрывающие пленки затем также затвердевают на стадии (4), описанной ниже. Однако, предпочтительно, наносят лишь один материал покровного лака (k), и затем он затвердевает на стадии (4), как описано.

На стадии (4) способа в соответствии с изобретением происходит совместное отверждение (4.1) пленки базового покрытия (B.2.1) и пленки покровного лака (K), или (4.2) пленок базового покрытия (B.2.2.x) и пленки покровного лака (K).

Совместное отверждение предпочтительно происходит при температурах, составляющих 100-250°C, предпочтительно 100-180°C, на протяжении 5 -60 минут, предпочтительно 10-45 минут. Указанные условия отверждения применяют, в частности, в предпочтительном случае, где пленка базового покрытия (B.2.1) или по меньшей мере одна из пленок базового покрытия (B.2.2.x), предпочтительно все пленки базового покрытия (B.2.2.x), основаны на термохимически отверждаемом однокомпонентном покрывающем материале. Причина состоит в том, что, как описано выше, такие условия, как правило, требуются для достижения отверждения однокомпонентного покрывающего материала указанного вида, как описано выше. Если материал покровного лака (k), например, также является термохимически отверждаемым однокомпонентным покрывающим материалом, то соответствующая пленка покровного лака (K) тоже, конечно, затвердевает в соответствии с указанными условиями. То же очевидно является верным в предпочтительном случае, где материал покровного лака (k) является термохимически отверждаемым двухкомпонентным покрывающим материалом.

Однако, сделанные выше указания не исключают применения материалов базового покрытия (b.2.1) и (b.2.2.x), а также материалов покровного лака (k), которые представляют собой иным образом затвердевающие покрывающие материалы, и/или применения других условий отверждения.

Результатом после завершения стадии (4) способа в соответствии с изобретением является многослойная красочная система в соответствии с изобретением (смотри также Фигуры 1-3).

Материалы базового покрытия, предназначенные для применения в соответствии с изобретением

Материал базового покрытия (b.2.1), предназначенный для применения в соответствии с изобретением, содержит по меньшей мере одну, предпочтительно ровно одну, определенную водную дисперсию (ВД), которая содержит по меньшей мере

один, предпочтительно ровно один, специальный полимер.

Водная дисперсия (вД), предназначенная для применения в соответствии с изобретением, содержит по меньшей мере один специальный полимер. Дисперсия (вД) предпочтительно содержит ровно один такой полимер. Получение полимера включает последовательную радикальную эмульсионную полимеризацию трех смесей (А), (Б), и (В) олефинненасыщенных мономеров. По этой причине, процесс представляет собой многостадийную радикальную эмульсионную полимеризацию, где I. вначале полимеризуют смесь (А), затем II. полимеризуют смесь (Б) в присутствии полимера, полученного на стадии I., и дополнительно III. полимеризуют смесь (В) в присутствии полимера, полученного на стадии II. Таким образом, все три смеси мономеров полимеризуются посредством радикальной эмульсионной полимеризации, проводимой отдельно в каждом случае (то есть, стадии, или же стадии полимеризации), где при этом указанные стадии проводятся последовательно. Что касается времени, то указанные стадии могут проводиться непосредственно одна за другой. Также в равной степени возможно, когда соответствующий реакционный раствор после окончания одной стадии хранится на протяжении определенного периода времени, и/или переносится в другой реакционный сосуд, и лишь затем проводят следующую стадию. Многостадийное получение специального полимера предпочтительно не содержит дополнительных стадий полимеризации, дополнительных к полимеризации смесей мономеров (А), (Б), и (В).

Понятие радикальной эмульсионной полимеризации известно специалисту в данной области и, кроме того, более подробно разъясняется ниже.

Во время полимеризации указанного вида, олефинненасыщенные мономеры полимеризуются в водной среде, применяя по меньшей мере один растворимый в воде инициатор, и в присутствии по меньшей мере одного эмульгирующего вещества.

Соответствующие растворимые в воде инициаторы также известны. По меньшей мере один растворимый в воде инициатор предпочтительно выбирают из группы, состоящей из пероксодисульфата калия, натрия, или аммония, пероксида водорода, гидропероксида трет-бутила, 2,2'-азобис(2-амидоизопропан) дигидрохлорида, 2,2'-азобис (N,N'-диметиленизобутирамин) дигидрохлорида, 2,2'-азобис(4-цианопентановой кислоты), и смесей упомянутых выше инициаторов, например, таких как пероксид водорода и персульфат натрия. Также членами указанной предпочтительной группы являются редокс-системы инициатора, которые известны как таковые.

В частности, под редокс-системами инициатора понимают такие инициаторы, которые содержат по меньшей мере одно содержащее пероксид соединение в комбинации по меньшей мере с одним редокс-соинициатором, примерами при этом являются понижающие соединения серы, такие как, например, бисульфиты, сульфиты, тиосульфаты, дитиониты или тетратионаты щелочных металлов, а также соединения аммония, гидроксиметансульфинат натрия дигидрат и/или тиомочевина. Соответственно, является возможным применять комбинации пероксодисульфатов с гидрогенсульфитами щелочного металла или аммония, примерами при этом являются пероксодисульфат аммония и дисульфит аммония. Соотношение массы содержащих пероксид соединений к массе редокс-соинициаторов предпочтительно составляет 50:1 - 0,05:1.

Кроме того, в комбинации с инициаторами возможно применять катализаторы на основе переходных металлов, такие как соли железа, никеля, кобальта, марганца, меди, ванадия, или хрома, например, такие как сульфат железа(II), хлорид кобальта(II), сульфат никеля(II), хлорид меди(I), ацетат марганца(II), ацетат ванадия(III), хлорид марганца(II). Если исходить из расчета общей массы применяемых во время

полимеризации олефинненасыщенных мономеров, указанные соли переходных металлов обычно применяют в количествах, составляющих 0,1-1000 млн.ч.. Следовательно, возможно применять комбинации пероксида водорода с солями железа(II), например, 0,5 -30 мас. % пероксида водорода и 0,1-500 млн.ч. соли Мора, где при этом диапазоны

5 массовых долей, в каждом случае, основаны на общей массе мономеров, которые применяют на соответствующей стадии полимеризации.

Предпочтительно, инициаторы применяют в количестве, составляющем 0,05-20 мас. %, предпочтительно 0,05-10, более предпочтительно от 0,1 до 5 мас. %, из расчета общей массы мономеров, которые применяют на соответствующей стадии полимеризации.

10 Эмульсионная полимеризация происходит в реакционной среде, которая содержит воду в качестве дисперсной среды, и содержит по меньшей мере одно эмульгирующее вещество в виде мицелл. Полимеризация вызывается посредством разложения растворимого в воде инициатора в воде. Растущая полимерная цепь входит в мицеллы эмульгирующего вещества, и тогда в мицеллах происходит дополнительная

15 полимеризация. Кроме мономеров, реакционная смесь содержит по меньшей мере один растворимый в воде инициатор и по меньшей мере одно эмульгирующее вещество, то есть реакционная смесь главным образом состоит из воды. Указанные компоненты, а именно мономеры, растворимый в воде инициатор, эмульгирующее вещество, и вода, предпочтительно составляют по меньшей мере 95 мас. % реакционной смеси.

20 Реакционная смесь предпочтительно состоит из указанных компонентов.

Предпочтительно, по меньшей мере одно эмульгирующее вещество применяют в количестве, составляющем 0,1-10 мас. %, более предпочтительно 0,1-5 мас. %, очень предпочтительно 0,1-3 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы мономеров, которые применяют на соответствующей стадии полимеризации.

25 Эмульгирующие вещества также известны в принципе. При этом могут применяться неионные или ионные эмульгирующие вещества, включая цвиттерионные эмульгирующие вещества, а также, необязательно, смеси упомянутых выше эмульгирующих веществ.

Предпочтительными эмульгирующими веществами необязательно являются

30 этоксилированные и/или пропоксилированные алканола, которые имеет от 10 до 40 атомов углерода. Они могут иметь различные степени этоксилирования и/или пропоксилирования (например, аддукты, модифицированные поли(окси)этиленовыми и/или поли(окси)пропиленовыми цепями, состоящими из 5-50 молекулярных звеньев). Также возможно применять сульфатированные, сульфонированные, или

35 фосфатированные производные указанных продуктов. Как правило, такие производные применяют в нейтрализованном виде.

В частности, подходящими предпочтительными эмульгирующими веществами являются нейтрализованные сложные диалкилсульфосукциновые эфиры или алкилдифенилоксид дисульфонаты, например, коммерчески доступные как EF-800 от

40 компании Sytec.

Эмульсионные полимеризации практично осуществляют при температуре, составляющей 0-160°C, предпочтительно 15-95°C, более предпочтительно 60-95°C.

В данном случае является предпочтительным осуществлять процесс в отсутствие кислорода, и предпочтительно в атмосфере инертного газа. Как правило, полимеризацию

45 осуществляют при атмосферном давлении, при том, что использование более низкого давления или более высокого давления также возможно. В частности, если применяются температуры полимеризации, которые выше точки кипения при атмосферном давлении воды, применяемых мономеров и/или органических растворителей, то обычно выбирают

более высокие давления.

Отдельные стадии полимеризации во время получения специального полимера могут, например, осуществляться, как такие, которые называются полимеризациями "с точными дозировками" (также известные как полимеризации "с экономной дозировкой" или "с подачей порциями").

Полимеризация с точными дозировками в смысле настоящего изобретения представляет собой эмульсионную полимеризацию, где количество свободных олефинненасыщенных мономеров в реакционном растворе (который также называют реакционной смесью) сводится к минимуму на протяжении всего времени реакции.

Указанное означает, что дозированное добавление олефинненасыщенных мономеров происходит таким образом, что на протяжении всего времени реакции доля свободных мономеров в реакционном растворе не превышает 6,0 мас. %, предпочтительно 5,0 мас. %, более предпочтительно 4,0 мас. %, особенно предпочтительно 3,5 мас. %, в каждом случае, из расчета общего количества мономеров, которые применяют на

соответствующей стадии полимеризации. Дополнительно предпочтительными здесь являются диапазоны концентраций олефинненасыщенных мономеров, составляющие 0,01-6,0 мас. %, предпочтительно 0,02-5,0 мас. %, более предпочтительно 0,03-4,0 мас. %, в частности 0,05-3,5 мас. %. Например, наивысшая массовая доля, определяемая во время реакции, может составлять 0,5 мас. %, 1,0 мас. %, 1,5 мас. %, 2,0 мас. %, 2,5 мас. %, или 3,0 мас. %, в то время, как все другие определяемые значения находятся ниже указанных здесь значений. Общее количество (которое также называют общей массой) мономеров, которые применяют на соответствующей стадии полимеризации, несомненно, для стадии I. соответствует общему количеству мономерной смеси (А), для стадии II. соответствует общему количеству мономерной смеси (Б), и для стадии

III. соответствует общему количеству мономерной смеси (В). Концентрация мономеров в реакционном растворе в данном случае может определяться, например, посредством газовой хроматографии. В этом случае, образец реакционного раствора охлаждают жидким азотом сразу же после отбора пробы, и в качестве ингибитора добавляют 4-метоксифенол. На следующей стадии, образец растворяют в тетрагидрофуране, и затем для того, чтобы осадить полимер, полученный во время отбора пробы, добавляют н-пентан. Затем жидкую фазу (надосадочную жидкость) анализируют посредством газовой хроматографии, применяя полярную колонку и неполярную колонку для определения мономеров, а также плазменно-ионизационный детектор. Обычные параметры газохроматографического определения являются следующими: 25 м кварцевая капиллярная колонка с 5% фениловой-, 1% винил-метилполисилоксановой фазы, или 30 м кварцевая капиллярная колонки с 50% фениловой-, 50% метил-полисилоксановой фазы, газ-носитель водород, устройство для ввода проб с делением потока 150°C, температура термостата 50-180°C, плазменно-ионизационный детектор, температура детектора 275°C, внутренний эталон изобутилакрилат. Для целей настоящего изобретения, концентрацию мономеров предпочтительно определяют посредством газовой хроматографии, в частности, в соответствии с параметрами, указанными выше.

Доля свободных мономеров может контролироваться различными способами.

Одной из возможностей сохранения доли свободных мономеров низкой является выбор очень низкого дозированного расхода смеси олефинненасыщенных мономеров в актуальном реакционном растворе, где мономеры контактируют с инициатором. Если дозированный расход является настолько низким, что все мономеры способны вступать в реакцию практически сразу же, когда они попадают в реакционный раствор,

тогда возможно обеспечить, что доля свободных мономеров сводится к минимуму.

В дополнение к дозированному расходу, важным является то, чтобы всегда существовало достаточное количество радикалов, присутствующих в реакционном растворе, с тем, чтобы обеспечивать каждому из добавленных мономеров вступать в реакцию чрезвычайно быстро. Таким образом, гарантируется дополнительный рост цепи полимера, и доля свободного мономера сохраняется низкой.

С указанной целью, условия реакции предпочтительно выбирают таким образом, чтобы подача инициатора начиналась еще до начала дозированной подачи олефинненасыщенных мономеров. Дозированную подачу предпочтительно начинают по меньшей мере за 5 минут до, более предпочтительно по меньшей мере за 10 минут до. Предпочтительно, перед началом дозированной подачи олефинненасыщенных мономеров, добавляют по меньшей мере 10 мас. % инициатора, более предпочтительно по меньшей мере 20 мас. %, очень предпочтительно по меньшей мере 30 мас. % инициатора, в каждом случае, из расчета общего количества инициатора.

Предпочтение отдают выбору такой температуры, которая позволяет непрерывное разложение инициатора.

Количество инициатора также является важным фактором для достаточного присутствия радикалов в реакционном растворе. Количество инициатора должно выбираться таким образом, чтобы на любое заданное время существовало достаточное количество доступных радикалов, позволяя добавленным мономерам вступать в реакцию. Если количество инициатора увеличивается, то в это же время также может вступать в реакцию большее количество мономеров.

Дополнительным фактором, определяющим скорость реакции, является реакционная способность мономеров.

По этой причине, контроль доли свободных мономеров может обуславливаться посредством взаимного влияния количества инициатора, скорости добавления инициатора, скорости добавления мономера, а также посредством выбора мономеров. Не только замедление дозированной подачи, но также увеличение исходного количества, а также заблаговременное начало добавления инициатора, служат для цели сохранения концентрации свободных мономеров ниже указанных выше пределов.

В любой момент во время реакции, концентрация свободных мономеров может определяться посредством газовой хроматографии, как описано выше.

Если указанный анализ выявляет концентрацию свободных мономеров, которая приближается к пределу значения точных дозировок полимеризации, например, в результате небольших долей высокореакционноспособных олефинненасыщенных мономеров, то указанные выше параметры могут применяться для того, чтобы контролировать реакцию. В указанном случае, например, может быть уменьшен дозированный расход мономеров, или может быть увеличено количество инициатора.

Для целей настоящего изобретения является предпочтительным, когда стадии II. и III. полимеризации осуществляют в условиях точных дозировок. Указанное имеет то преимущество, что образование новых ядер частиц во время указанных двух стадий полимеризации эффективно сводится к минимуму. Вместо этого, частицы, существующие после стадии I. (и которые в результате также ниже называют зародышем) могут расти дополнительно на стадии II. в результате полимеризации мономерной смеси Б (которые в результате также ниже называют ядром). Также возможно, когда частицы, существующие после стадии II. (которые ниже также называют полимером, имеющим зародыш и ядро) растут дополнительно на стадии III. в результате полимеризации мономерной смеси В (которые в результате также ниже называют оболочкой), что в

конечном случае приводит к получению полимера, который содержит частицы, имеющие зародыш, ядро, и оболочку.

Конечно, стадия I. также может осуществляться в условиях точной дозировки.

Смеси (А), (Б), и (В) представляют собой смеси олефинненасыщенных мономеров.

5 Подходящие олефинненасыщенные мономеры могут быть моно- или полиолефинненасыщенными.

Описанные прежде всего ниже, представляют собой мономеры, которые, в принципе, могут применяться, и которые являются подходящими для всех смесей (А), (Б), и (В), и представляют собой мономеры, которые необязательно являются предпочтительными.

10 Конкретные предпочтительные варианты осуществления отдельных смесей будут представлены далее.

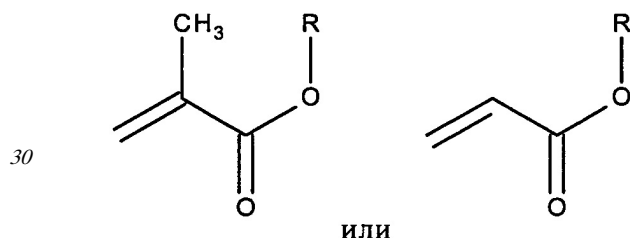
Примеры подходящих моноолефинненасыщенных мономеров включают, в частности, моноолефинненасыщенные мономеры на основе (мет)акрилата, моноолефинненасыщенные мономеры, содержащие аллильные группы, и другие  
15 моноолефинненасыщенные мономеры, содержащие винильные группы, такие как, например, винилароматические мономеры. Термин (мет)акриловый или (мет)акрилат для целей настоящего изобретения включает как метакрилаты, так и акрилаты.

Предпочтительными для применения, по меньшей мере, при том, что не обязательно исключительно, являются моноолефинненасыщенные мономеры на основе (мет)

20 акрилата.

Моноолефинненасыщенные мономеры на основе (мет)акрилата, например, могут представлять собой (мет)акриловую кислоту и сложные эфиры, нитрилы, или амиды (мет)акриловой кислоты.

Предпочтение отдают сложным эфирам (мет)акриловой кислоты, имеющим  
25 неолефинненасыщенный радикал R.



Радикал R может быть насыщенным алифатическим, ароматическим, или насыщенным смешанным алифатическо-ароматическим. Алифатическими радикалами  
35 для целей настоящего изобретения являются все органические радикалы, которые не являются ароматическими. Предпочтительно, радикал R является алифатическим.

Насыщенный алифатический радикал может быть чистым углеводородным радикалом или он может включать гетероатомы из мостиковых групп (например, кислород из групп простого эфира или групп сложного эфира) и/или может быть замещен  
40 функциональными группами, содержащими гетероатомы (например, группы спирта). Таким образом, для целей настоящего изобретения, проводится четкое различие между мостиковыми группами, содержащими гетероатомы, и функциональными группами, содержащими гетероатомы (то есть, концевыми функциональными группами, содержащими гетероатомы).

45 По меньшей мере, предпочтение отдают, хотя и не обязательно исключительно, применению мономеров, где насыщенный алифатический радикал R представляет собой чистый углеводородный радикал (алкильный радикал), другими словами тот, который не содержит каких-либо гетероатомов из мостиковых групп (например, кислород из

групп простого эфира), и также не замещен функциональными группами (например, группами спирта).

Если R представляет собой алкильный радикал, то он, например, может быть неразветвленным, разветвленным, или циклическим алкильным радикалом. Конечно, такой алкильный радикал также может иметь неразветвленные и циклические или разветвленные и циклические структурные элементы.

Алкильный радикал предпочтительно имеет 1-20, более предпочтительно 1-10, атомов углерода.

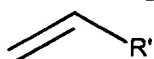
Особенно предпочтительными мононенасыщенными сложными эфирами (мет)акриловый кислоты с алкильным радикалом являются метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат, н-бутил (мет)акрилат, изобутил (мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, амил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, этилгексил (мет)акрилат, 3,3,5-триметилгексил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, циклоалкил(мет)акрилаты, такие как циклопентил(мет)акрилат, изоборнил (мет)акрилат, а также циклогексил(мет)акрилат, при этом особенное предпочтение отдают н- и трет-бутил(мет)акрилату и метилметакрилату.

Примерами других подходящих радикалов R являются насыщенные алифатические радикалы, которые содержат функциональные группы, включающие гетероатомы (например, группы спирта или группы эфира фосфорной кислоты).

Подходящими мононенасыщенными сложными эфирами (мет)акриловой кислоты с насыщенным алифатическим радикалом, замещенным одной или большим количеством гидроксильных групп, являются 2-гидроксиэтил(мет)акрилат, 2-гидроксипропил(мет)акрилат, 3-гидроксипропил(мет)акрилат, 3-гидроксibuтил(мет)акрилат, и 4-гидроксibuтил (мет)акрилат, особенное предпочтение при этом отдают 2-гидроксиэтил(мет)акрилату.

Подходящими мононенасыщенными сложными эфирами (мет)акриловой кислоты с группами эфира фосфорной кислоты, например, являются эфиры фосфорной кислоты полипропиленгликольмонометакрилата, такие как коммерчески доступный Sipomer РАМ 200 от компании Rhodia.

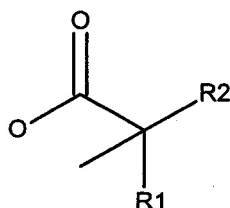
Возможными дополнительными моноолефинненасыщенными мономерами, содержащими винильные группы, являются мономеры, которые отличаются от описанных выше мономеров на основе акрилата, и которые имеют радикал R' на винильной группе, который не является олефинненасыщенным.



Радикал R' может быть насыщенным алифатическим, ароматическим, или смешанным насыщенным алифатически-ароматическим, и при этом предпочтение отдают ароматическим и смешанным насыщенным алифатически-ароматическим радикалам, где алифатические компоненты представляют алкильные группы.

Особенно предпочтительными дополнительными моноолефинненасыщенными мономерами, содержащими винильные группы, в частности, являются винилтолуол, альфа-метилстирол, и особенно стирол.

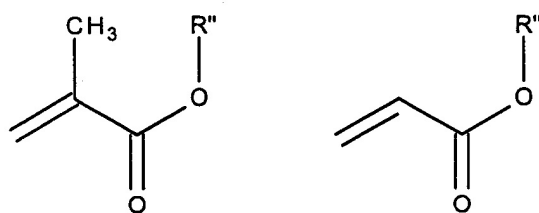
Также возможными являются мононенасыщенные мономеры, содержащие винильные группы, где радикал R' имеет следующую структуру:



где радикалы R1 и R2 в качестве алкильного радикала содержат в общем 7 атомов углерода. Мономеры указанного вида коммерчески доступны под наименованием VeoVa 10 от компании Momentive.

Подходящими в принципе дополнительными мономерами являются олефинненасыщенные мономеры, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил, акриламид, метакриламид, N,N-диметилакриламид, винилацетат, винилпропионат, винилхлорид, N-винилпирролидон, N-винилкапролактан, N-винилформамид, N-винилимидазол, N-винил-2-метилимидазолин, и дополнительные ненасыщенные альфа-бета-карбоновые кислоты.

Примеры подходящих полиолефинненасыщенных мономеров включают сложные эфиры (мет)акриловой кислоты с олефинненасыщенным радикалом R". Радикал R" может, например, быть аллильным радикалом или (мет)акрилоильным радикалом.



или

Предпочтительные полиолефинненасыщенные мономеры включают этиленгликольди(мет)акрилат, 1,2-пропиленгликольди(мет)акрилат, 2,2-пропиленгликольди(мет)акрилат, бутан-1,4-диолди(мет)акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат, 3-метилпентандиолди(мет)акрилат, диэтиленгликольди(мет)акрилат, триэтиленгликольди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольди(мет)акрилат, трипропиленгликольди(мет)акрилат, гександиолди(мет)акрилат, и аллил(мет)акрилат.

Кроме того, предпочтительные полиолефинненасыщенные соединения включают сложные акриловые и метакриловые эфиры спиртов, которые имеют более, чем две OH группы, например, такие как, триметилпропантри(мет)акрилат или глицеролтри(мет)акрилат, а также простой моноаллиловый эфир триметилпропанди(мет)акрилата, простой диаллиловый эфир триметилпропан(мет)акрилата, простой моноаллиловый эфир пентаэритритолтри(мет)акрилата, простой диаллиловый эфир пентаэритритолди(мет)акрилата, простой триаллиловый эфир пентаэритритол(мет)акрилата, триаллилсахароза, и пентааллилсахароза.

Также возможными являются простые аллиловые эфиры моно- или многоатомных спиртов, такие как, например, простой моноаллиловый эфир триметилпропана.

В случае их применения, предпочтительными полиолефинненасыщенными мономерами являются гександиолдиакрилат и/или аллил(мет)акрилат.

Что касается мономерных смесей (А), (Б), и (В), которые применяют на отдельных стадиях полимеризации, то существуют определенные условия, которые должны наблюдаться, изложенные ниже.

Прежде всего, необходимо указать, что смеси (А), (Б), и (В) по меньшей мере отличаются друг от друга. Таким образом, каждая из них содержит различные мономеры и/или различные пропорции по меньшей мере одного определенного мономера.

Смесь (А) содержит по меньшей мере 50 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 55 мас. %, олефинненасыщенных мономеров, имеющих растворимость в воде, составляющую менее 0,5 г/л при температуре 25°C. Один такой предпочтительный мономер представляет собой стирол.

Растворимость мономеров в воде может определяться посредством установления

равновесия воздушно-газового пространства над водной фазой (по аналогии со ссылкой X.-S. Chai, Q.X. Hou, F.J. Schork, Journal of Applied Polymer Science т. 99, 1296-1301 (2006)).

С указанной целью, в 20 мл пробирку для отбора проб газа, к определенному объему воды, предпочтительно 2 мл, добавляют массу соответствующего мономера, которая имеет такую величину, что указанная масса не может, по меньшей мере полностью, раствориться в выбранном объеме воды. Дополнительно добавляют эмульгирующее вещество (10 млн.ч., из расчета общей массы смеси образца). Для того чтобы получить равновесную концентрацию, смесь постоянно встряхивают. Надосадочную газовую фазу заменяют инертным газом, и таким образом снова устанавливают равновесие. В отведенной газовой фазе, устанавливают долю подлежащего установлению вещества, (предпочтительно посредством газовой хроматографии). Равновесная концентрация в воде может определяться посредством построения графика доли мономера в газовой фазе. Наклон кривой меняется от практически постоянного значения (S1) до существенно отрицательного наклона (S2) как только из смеси удаляют избыток доли мономера. Равновесная концентрация в данном случае достигается в точке пересечения прямой линии с наклон S1 и прямой линии с наклон S2. Описанное установление осуществляют при температуре 25°C.

Мономерная смесь (А) предпочтительно не содержит мономеров с гидроксильными функциональными группами. Также предпочтительно, мономерная смесь (А) не содержит мономеров с функциональными группами кислоты.

Очень предпочтительно мономерная смесь (А) вообще не содержит мономеров, которые имеют функциональные группы, содержащие гетероатомы. Указанное означает, что гетероатомы, если они присутствуют, представлены лишь в виде мостиковых групп. Указанное верно, например, для моноолефинненасыщенных мономеров, описанных выше, которые основаны на (мет)акрилате и имеют алкильный радикал в качестве радикала R.

Мономерная смесь (А) предпочтительно содержит исключительно моноолефинненасыщенные мономеры.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления, мономерная смесь (А) содержит по меньшей мере один мономеренасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты с алкильным радикалом, и по меньшей мере один моноолефинненасыщенный мономер, содержащий винильные группы, с радикалом, расположенным на винильной группе, который является ароматическим, или который является смешанным насыщенным алифатическим-ароматическим, причем алифатические фракции радикала являются алкильными группами.

Мономеры, которые присутствуют в смеси (А), выбирают таким образом, что полимер, полученный из них, имеет температуру стеклования, составляющую 10-65°C, предпочтительно 30-50°C.

Температуру стеклования  $T_g$  для целей изобретения определяют экспериментально в соответствии со стандартом DIN 51005 "Термический анализ (ТА) - условия" и DIN 53765 "Термический анализ - динамическая сканирующая калориметрия (ДСК)".

Указанное включает взвешивание 15 мг образца в лодочку для аналитического сжигания и введение его в аппарат ДСК. После охлаждения до стартовой температуры, осуществляют 1-ю и 2-ю серии измерений с продувкой в атмосфере инертного газа ( $N_2$ ) со скоростью 50 мл/мин, со скоростью нагрева 10 К/мин, снова охлаждая до стартовой температуры между сериями измерений. Обычно измерения происходят в диапазоне температур от примерно на 50°C ниже ожидаемой температуры стеклования и до примерно на 50°C выше температуры стеклования. В соответствии с DIN 53765,

раздел 8.1, температура стеклования для целей настоящего изобретения представляет собой температуру во 2-й серии измерений, при которой достигается половина изменения удельной теплоемкости ( $0,5 \Delta c_p$ ). Указанную температуру определяют на основании диаграммы ДСК (зависимость теплопередачи от температуры). Она представляет собой температуру в точке пересечения средней линии между экстраполированными базовыми линиями, до и после стеклования, на графике измерений.

Для эффективной оценки температуры стеклования, ожидаемой при измерениях, может применяться известное уравнение Фокса. Поскольку уравнение Фокса представляет хорошее приближение, основанное на температурах стеклования гомополимеров и их частей по массе, без включения молекулярной массы, оно может применяться как руководство для специалиста в данной области во время синтеза, позволяя устанавливать желательную температуру стеклования посредством ряда целенаправленных экспериментов.

Полимер, полученный на стадии I. посредством эмульсионной полимеризации мономерной смеси (А), также называют зародышем.

Предпочтительно зародыш имеет размер частиц, который составляет 20-125 нм (установленный посредством динамического рассеяния света (фотонная корреляционная спектроскопия) в соответствии с DIN ISO 13321, при этом для целей настоящего изобретения, размер частиц относится к установленному среднему диаметру частиц ( $Z$ -средняя величина). Размер частиц можно устанавливать в определенных единицах, применяя, например, "Malvern Nano S90" (от компании Malvern Instruments).

Смесь (Б) содержит по меньшей мере один полиолефинненасыщенный мономер, предпочтительно по меньшей мере один диолефинненасыщенный мономер. Один такой предпочтительный мономер представляет собой гександиолдиакрилат.

Мономерная смесь (Б) предпочтительно не содержит мономеров с гидроксильными функциональными группами. Также предпочтительно, мономерная смесь (Б) не содержит мономеров с функциональными группами кислоты.

Очень предпочтительно, мономерная смесь (Б) вообще не содержит мономеров с функциональными группами, содержащими гетероатомы. Указанное означает, что гетероатомы, если они присутствуют, присутствуют лишь в виде мостиковых групп. Указанное верно, например, для описанных выше моноолефинненасыщенных мономеров, на основе (мет)акрилата, и которые имеют алкильный радикал в качестве радикала R.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления, мономерная смесь (Б), также в качестве по меньшей мере одного полиолефинненасыщенного мономера, включает по меньшей мере следующие дополнительные мономеры. Во-первых, по меньшей мере один мономеренасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты с алкильным радикалом, и во-вторых, по меньшей мере один моноолефинненасыщенный мономер, содержащий винильные группы, и имеющий радикал, расположенный на винильной группе, который является ароматическим, или который является смешанным насыщенным алифатическим-ароматическим радикалом, причем алифатическими фракциями радикала являются алкильные группы.

Доля полиненасыщенных мономеров предпочтительно составляет от 0,05 до 3 мол. %, из расчета общего молярного количества мономеров в мономерной смеси (Б).

Мономеры, которые присутствуют в смеси (Б), выбирают таким образом, что полимер, полученный в результате, имеет температуру стеклования, составляющую  $-35 - 15^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно  $-25 - +7^{\circ}\text{C}$ .

Полимер, полученный в присутствии зародыша на стадии II. посредством эмульсионной полимеризации мономерной смеси (Б), также называют ядром. Таким образом, после стадии II. получают полимер, который содержит зародыш и ядро.

Полимер, который получают после стадии II., предпочтительно имеет размер частиц, который составляет 80-280 нм, предпочтительно 120-250 нм.

Мономеры, которые присутствуют в смеси (В), выбирают таким образом, что полимер, полученный в результате, имеет температуру стеклования, составляющую -50 15°C, предпочтительно -20 - +12°C.

Олефинненасыщенные мономеры указанной смеси (В) предпочтительно выбирают таким образом, что полученный полимер, содержащий зародыш, ядро, и оболочку, имеет кислотное число, составляющее 10-25.

Соответственно, смесь (В) предпочтительно содержит по меньшей мере одну альфа-бета-ненасыщенную карбоновую кислоту, особенно предпочтительно (мет)акриловую кислоту.

Дополнительно, олефинненасыщенные мономеры смеси (В) предпочтительно выбирают таким образом, что полученный полимер, содержащий зародыш, ядро, и оболочку, имеет гидроксильное число, составляющее 0-30, предпочтительно 10-25.

Все упомянутые выше кислотные числа и гидроксильные числа представляют собой значения, рассчитанные на основе смесей мономеров, которые применяют в общем.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления, мономерная смесь (В) содержит по меньшей мере одну альфа-бета-ненасыщенную карбоновую кислоту и по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал, замещенный гидроксильной группой.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления, мономерная смесь (В) содержит по меньшей мере одну альфа-бета-ненасыщенную карбоновую кислоту, по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал, замещенный гидроксильной группой, и по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал.

Если в контексте настоящего изобретения сделана ссылка на алкильный радикал, без дополнительной конкретизации, то в этом случае всегда понимается чистый алкильный радикал без функциональных групп и гетероатомов.

Полимер, полученный в присутствии зародыша и ядра на стадии III. посредством эмульсионной полимеризации мономерной смеси (В), также называют оболочкой.

Таким образом, после стадии III. получают полимер, содержащий зародыш, ядро, и оболочку.

После получения, полимер имеет размер частиц, который составляет 100-500 нм, предпочтительно 125-400 нм, очень предпочтительно от 130 до 300 нм.

Доли смесей мономеров предпочтительно гармонизируют друг с другом следующим образом. Доля смеси (А) составляет от 0,1 до 10 мас. %, доля смеси (Б) составляет от 60 до 80 мас. %, и доля смеси (В) составляет от 10 до 30 мас. %, в каждом случае, из расчета суммы отдельных количеств смесей (А), (Б), и (В).

Водная дисперсия (вД) предпочтительно имеет значение рН, составляющее 5,0-9,0, более предпочтительно 7,0-8,5, очень предпочтительно 7,5-8,5. Значение рН может сохраняться постоянным во время получения как такового, например, посредством применения оснований, как указано далее ниже, или же оно может устанавливаться намеренно после получения полимера.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления, водная дисперсия (вД)

имеет значение рН, составляющее 5,0-9,0, и при этом по меньшей мере один полимер, присутствующий в дисперсии, имеет размер частиц, который составляет 100-500 нм. Даже более предпочтительные комбинации диапазонов являются следующими: значение рН, которое составляет 7,0-8,5, и размер частиц, который составляет 125-400 нм, при этом более предпочтительно значение рН составляет 7,5-8,5, и размер частиц составляет 130-300 нм.

Описанные стадии I.-III. предпочтительно осуществляют без добавления кислот или оснований, известного для регулирования уровня рН. Если при получении полимера, например, применяют мономеры с карбоксильными функциональными группами, как это является предпочтительным в контексте стадии III., то значение рН дисперсии может быть менее 7 после окончания стадии III. Соответственно, добавление основания необходимо для доведения уровня рН до более высокого значения, например, до значения в пределах предпочтительных диапазонов.

Из указанного выше следует, что предпочтительно после стадии III. уровень рН предпочтительно доводят или должны будут доводить, в частности посредством добавления основания, такого как органическое, содержащее азот основание, такое как амин, например, такое как аммиак, триметиламин, триэтиламин, трибутиламины, диметиланилин, трифениламин, N,N-диметилэтанолламин, метилдиэтанолламин, или триэтанолламин, а также посредством добавления гидрокарбоната или боратов натрия, а также смесей указанных выше веществ. Это, однако, не исключает возможности доведения уровня рН до, во время, или после эмульсионной полимеризации или же между отдельными эмульсионными полимеризациями. Также вполне возможно отсутствие необходимости вообще в доведении уровня рН до желательного значения, вследствие выбора мономеров.

В данном случае, измерения уровня рН предпочтительно осуществляют, применяя прибор для измерения рН (например, прибор для измерения рН Mettler-Toledo S20 SevenEasy), который имеет комбинированный рН-электрод (например, Mettler-Toledo InLab<sup>®</sup> Routine).

Содержание твердых частиц дисперсии (вД) предпочтительно составляет от 15% до 40% и более предпочтительно 20%-30%.

Дисперсия (вД) является водной. Выражение "водная" известно специалисту в данной области. Задействованная система главным образом содержит воду в качестве растворителя, и содержит органические растворители лишь в незначительной пропорции. Степень, до которой выражение "водная" следует понимать в предпочтительных вариантах осуществления, может отличаться между различными рассматриваемыми здесь системами (такими как водная дисперсия (вД) или водный материал базового покрытия (b.2.1)).

В результате, является предпочтительным, если водная дисперсия (вД) содержит долю воды, составляющую 55-75 мас. %, особенно предпочтительно 60-70 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы дисперсии.

Дополнительно является предпочтительным, чтобы процентная сумма твердых частиц дисперсии (вД) и доли воды в дисперсии (вД) составляли по меньшей мере 80 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 90 мас. %. Предпочтительными также являются диапазоны от 80 до 99 мас. %, особенно 90-97,5 мас. %. Здесь, содержание твердых частиц, которое традиционно лишь обозначается единицей "%", подано в "мас. %". Поскольку содержание твердых частиц в конечном итоге также представляет величину процентной массы, то указанный вид представления оправдан. В случае, если, например, дисперсия имеет содержание твердых частиц, составляющее 25%, и содержание

воды, составляющее 70 мас. %, то таким образом, определенное выше процентная сумма содержания твердых частиц и доли воды составляет до 95 мас. %.

Соответственно, дисперсия состоит в основном из воды и специального полимера, и вредные в экологическом отношении компоненты, в частности, такие как органические растворители, присутствуют лишь в незначительной пропорции или вообще не присутствуют.

Доля одной или большего количества дисперсий (вД), из расчета общей массы водного материала базового покрытия (b.2.1), предпочтительно составляет 5-60 мас. %, более предпочтительно 10-50 мас. %, и очень предпочтительно 20-45 мас. %.

Доля полимеров, полученных из дисперсий (вД), из расчета общей массы водного материала базового покрытия (b.2.1), предпочтительно составляет от 1 до 24 мас. %, более предпочтительно 2,5-20,0 мас. % и очень предпочтительно 3-18,0 мас. %.

Определение или установление доли полимеров, полученных из дисперсий (вД), предназначенной для применения в соответствии с изобретением в материале базового покрытия, может осуществляться посредством определения содержания твердых частиц (что также называют нелетучей фракцией или долей твердых частиц) дисперсии (вД), которые подлежат применению в материале базового покрытия.

В случае возможного уточнения материалов базового покрытия, содержащих предпочтительные дисперсии (вД) в указанном пропорциональном диапазоне, применяется следующее. Дисперсии (вД), которое не подпадают под предпочтительную группу, конечно, все еще могут присутствовать в материале базового покрытия. В этом случае указанный пропорциональный диапазон применяется лишь к предпочтительной группе дисперсий (вД). Тем не менее, является предпочтительным, если общая пропорцию дисперсий (вД), состоящих из дисперсий из предпочтительной группы и дисперсий, которые не являются частью предпочтительной группы, также будет подпадать под указанный пропорциональный диапазон.

Таким образом, в случае ограничения пропорциональным диапазоном, составляющим 10-50 мас. %, а также предпочтительной группой дисперсий (вД), очевидно, что указанный пропорциональный диапазон применяется первоначально только к предпочтительной группе дисперсий (вД). В этом случае, однако, будет предпочтительным, когда диапазон от 10 до 50 мас. % также будет охватывать общее количество всех присутствующих первоначально включенных дисперсий, состоящих из дисперсий из предпочтительной группы и дисперсий, которые не образуют часть предпочтительной группы. Таким образом, если применяют 35 мас. % дисперсий (вД) из предпочтительной группы, то при этом могут применяться не более 15 мас. % дисперсий из группы, не являющейся предпочтительной.

Для целей настоящего изобретения, указанный принцип применим для всех указанных компонентов материала базового покрытия и для их пропорциональных диапазонов - например, для пигментов, указанных далее ниже, или также для сшивающих агентов, указанных далее ниже, таких как меламиновые смолы.

Материал базового покрытия (b.2.1), предназначенный для применения в соответствии с изобретением, предпочтительно содержит по меньшей мере один пигмент. В данном случае ссылаются на традиционные пигменты, придающие цвет и/или визуальный эффект.

Такие цветные пигменты и эффектные пигменты известны специалистам в данной области и описаны, например, в **Römpf-Lexikon** Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Штутгарт, Нью-Йорк, 1998, страницы 176 и 451. Термины "красящий пигмент" и "цветной пигмент" являются взаимозаменяемыми, точно так же, как и термины

"визуальный эффектный пигмент" и "эффектный пигмент".

Предпочтительными эффектными пигментами, например, являются пластинчатые металлизированные эффектные пигменты, такие как пластинчатые алюминиевые пигменты, золотистые бронзы, оксидированные бронзы и/или пигменты на основе оксида железа и алюминия, перламутровые пигменты, такие как жемчужная эссенция, основной карбонат свинца, оксихлорид висмута и/или пигменты на основе оксида металла и слюды и/или другие эффектные пигменты, такие как пластинчатый графит, пластинчатый оксид железа, многослойные эффектные пигменты, состоящие из ПВД пленок и/или жидкокристаллические полимерные пигменты. Особенно

предпочтительными являются пластинчатые металлизированные эффектные пигменты, в частности пластинчатые алюминиевые пигменты.

Обычные цветные пигменты, в частности, включают неорганические красящие пигменты, такие как белые пигменты, такие как диоксид титана, цинковые белила, сульфид цинка или литопон; черные пигменты, такие как углеродная сажа, железомарганец черный, или черная шпинель; хроматические пигменты, такие как оксид хрома, оксигидрат хрома зеленый, кобальт зеленый или ультрамарин зеленый, кобальт синий, ультрамарин синий или марганец синий, ультрамарин фиолетовый или кобальт фиолетовый и марганец фиолетовый, оксид железа красный, сульфоселенид кадмия, молибдат красный или ультрамарин красный; оксид железа коричнево-коричневый, фазы шпинели и фазы корунда или хром оранжевый; или оксид железа желтый, титаноникель желтый, титанохром желтый, сульфид кадмия, сульфид цинка и кадмия, хром желтый или ванадат висмута.

Доля пигментов предпочтительно находится в диапазоне от 1,0 до 40,0 мас. %, предпочтительно 2,0-35,0 мас. %, более предпочтительно 5,0-30,0 мас. %, из расчета общей массы водного материала базового покрытия (b.2.1) в каждом случае.

Водный материал базового покрытия (b.2.1) предпочтительно дополнительно содержит по меньшей мере один полимер в качестве связующего вещества, то есть, отличающийся от полимеров, которые присутствуют в дисперсиях (Д), в частности по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиуретанов, сложных полиэфиров, полиакрилатов и/или сополимеров указанных полимеров, в частности сложные полиэфиры и/или полиуретанполиакрилаты. Предпочтительные сложные полиэфиры описаны, например, в DE 4009858 A1 на строке 53 колонки 6 - строке 61 колонки 7, и строке 24 колонки 10 - строке 3 колонки 13, или WO 2014/033135 A2, строка 24 страницы 2 - строка 10 страницы 7, и строка 13 страницы 28 - строка 13 страницы 29. Предпочтительные полиуретан-полиакрилатные сополимеры (акрированные полиуретаны) и их получение, например, описаны в WO 91/15528 A1, строка 21 страницы 3 - строка 33 страницы 20, и DE 4437535 A1, строка 27 страницы 2 - строка 22 страницы 6. Описанные в качестве связующих веществ полимеры предпочтительно обладают гидроксильными функциональными группами, и особенно предпочтительно имеют гидроксильное число в диапазоне от 15 до 200 мг КОН/г, более предпочтительно от 20 до 150 мг КОН/г. Более предпочтительно, материалы базового покрытия содержат по меньшей мере один полиуретан-полиакрилатный сополимер с гидроксильными функциональными группами, даже более предпочтительно, по меньшей мере один полиуретан-полиакрилатный сополимер с гидроксильными функциональными группами, а также по меньшей мере один сложный полиэфир с гидроксильными функциональными группами.

Пропорция дополнительных полимеров в качестве связующих веществ может варьироваться в широком диапазоне, и предпочтительно находится в диапазоне от 1,0

до 25,0 мас. %, более предпочтительно в диапазоне 3,0-20,0 мас. %, очень предпочтительно 5,0-15,0 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия (b.2.1).

Материал базового покрытия (b.2.1) может дополнительно содержать по меньшей мере один обычный сшивающий агент, известный как таковой. Если он содержит сшивающий агент, то указанные агент предпочтительно содержит по меньшей мере одну аминопластовую смолу и/или по меньшей мере один блокированный полиизоцианат, предпочтительно аминопластовую смолу. Среди аминопластовых смол, меламиновые смолы, в частности, являются предпочтительными.

Если материал базового покрытия (b.2.1) содержит сшивающие агенты, то пропорция указанных сшивающих агентов, в частности аминопластовых смол и/или блокированных полиизоцианатов, очень предпочтительно аминопластовых смол и, из указанных, предпочтительно меламиновых смол, предпочтительно находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 мас. %, более предпочтительно от 1,0 до 15,0 мас. %, очень предпочтительно от 1,5 до 10,0 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия (b.2.1).

Материал базового покрытия (b.2.1) может дополнительно содержать по меньшей мере один загуститель. Подходящие загустители представляют собой неорганические загустители из группы листовых силикатов, такие как литиево-алюминиево-магниевые силикаты. Также, материал базового покрытия может предпочтительно содержать по меньшей мере один органический загуститель, например, загуститель на основе сополимер (мет)акриловой кислоты и (мет)акрилата или загуститель на основе полиуретана. Например, применяемыми в данном случае могут быть традиционные органические ассоциированные загустители, например, такие как известные ассоциированные загустители на основе полиуретана. Ассоциированные загустители, как известно, представляют собой растворимые в воде полимеры, которые имеют сильно гидрофобные группы на концах цепи или в боковых цепях, и/или чьи гидрофильные цепи содержат гидрофобные блоки или их концентрации внутри. В Как результат, указанные полимеры имеют поверхностно-активную природу, и способны образовывать мицеллы в водной фазе. Подобно поверхностно-активным веществам, гидрофильные участки остаются в водной фазе, в то время, как гидрофобные участки поступают в частицы полимера дисперсии, адсорбируют на поверхности других твердых частиц, таких как пигменты и/или наполнители, и/или образуют мицеллы в водной фазе. По сути, загущающее действие достигается без какого-либо повышения осаждения.

Загустители указанного вида доступны коммерчески. Пропорция загустителей предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас. %, более предпочтительно от 0,2 до 3,0 мас. %, очень предпочтительно от 0,3 до 2,0 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия.

Кроме того, материал базового покрытия (b.2.1) может дополнительно содержать по меньшей мере одну дополнительную активирующую добавку. Примерами таких активирующих добавок являются соли, которые термически разлагаются без остатка или, в основном без остатка, полимеры в качестве связующих веществ, которые являются отверждаемыми физически, термически и/или с использованием актиничного излучения, и которые отличаются от полимеров, уже указанных в качестве связующих веществ, дополнительные сшивающие агенты, органические растворители, реакционноспособные разбавители, прозрачные пигменты, наполнители, растворимые в молекулярной дисперсии красящие вещества, наночастицы, стабилизаторы света, вещества против окисления, деаэрирующие вещества, эмульгирующие вещества, добавки скольжения,

ингибиторы полимеризации, инициаторы радикальной полимеризации, усилители адгезии, вещества, регулирующие текучесть, пленкообразующие вспомогательные вещества, контролирующие образование натеков вещества (SCA), замедлители горения, ингибиторы коррозии, воски, сиккативы, биоциды, и матирующие агенты. Такие активизирующие добавки применяют в традиционных и известных количествах.

Содержание твердых частиц материала базового покрытия (b.2.1) может варьироваться в соответствии с требованиями конкретного случая. Содержание твердых частиц зависит в основном от необходимой для нанесения вязкости, в частности, нанесения посредством распыления. Особое преимущество состоит в том, что материал базового покрытия в соответствии с изобретением, при сравнительно высоком содержании твердых частиц способен, тем не менее, иметь вязкость, позволяющую осуществлять подходящее нанесение.

Содержание твердых частиц материала базового покрытия предпочтительно составляет по меньшей мере 16,5%, более предпочтительно по меньшей мере 18,0%, даже более предпочтительно по меньшей мере 20,0%.

В указанных условиях, другими словами, при указанном содержании твердых частиц, предпочтительные материалы базового покрытия (b.2.1) имеют вязкость, составляющую 40-150 мПа·с, в частности 70-120 мПа·с, при температуре 23°C, в условиях усилий сдвига, составляющих 1000 1/с (для дополнительных подробностей в отношении метода определения смотри раздел Примеров). Для целей настоящего изобретения, вязкость в пределах указанного диапазона в указанных условиях усилий сдвига называют вязкостью распыления (рабочей вязкостью). Как известно, покрывающие материалы наносят при вязкости распыления, что означает то, что в указанных имеющихся условиях (большие усилия сдвига), они имеют вязкость, которая, в частности, не слишком высокая, с тем, чтобы получить эффективное нанесение. Указанное означает, что установления вязкости распыления является важным для того, чтобы позволить краске, в принципе, наноситься посредством методов распыления, и обеспечивать возможность получения на основе, которая подлежит покрытию, цельной, однородной покрывающей пленки.

Материал базового покрытия, предназначенный для применения в соответствии с изобретением, является водным (в отношении определения "водного" смотри выше).

Доля воды в материале базового покрытия (b.2.1) предпочтительно составляет от 35 до 70 мас. %, и более предпочтительно 45-65 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия.

Даже более предпочтительным является, когда сумма процентов содержания твердых частиц материала базового покрытия и фракции воды в материале базового покрытия составляет по меньшей мере 70 мас. %, предпочтительно по меньшей мере 75 мас. %. Среди указанных количественных параметров, предпочтение отдают диапазонам, составляющим 75-95 мас. %, в частности, 80 -90 мас. %.

В частности, это означает, что предпочтительные материалы базового покрытия, в принципе, включают только небольшие пропорции вредных в экологическом отношении компонентов, таких как, в частности, органические растворители, относительно содержания твердых частиц материала базового покрытия. Соотношение летучей органической фракции материала базового покрытия (в мас. %) к содержанию твердых частиц материала базового покрытия (по аналогии с указанным выше, здесь в мас. %) предпочтительно составляет от 0,05 до 0,7, более предпочтительно от 0,15 до 0,6.

Летучую органическую фракцию для целей настоящего изобретения рассматривают как фракцию материала базового покрытия, которая не считается ни частью воды, ни частью содержания твердых частиц.

Другое преимущество материала базового покрытия (b.2.1) состоит в том, что он может быть получен без применения неблагоприятных для окружающей среды и вредных для здоровья органических растворителей, таких как N-метил-2-пирролидон, диметилформамид, диоксан, тетрагидрофуран, и N-этил-2-пирролидон. Соответственно, материал базового покрытия предпочтительно содержит менее 10 мас. %, более предпочтительно менее 5 мас. %, более предпочтительно даже менее 2,5 мас. % органических растворителей, выбранных из группы, состоящей из N-метил-2-пирролидоан, диметилформамида, диоксана, тетрагидрофурана, и N-этил-2-пирролидона. Предпочтительно, материал базового покрытия является полностью свободным от указанных органических растворителей.

Материалы базового покрытия могут быть получены с применением смесительных аппаратов и способов смешивания, которые являются обычными и известными для получения материалов базового покрытия.

По меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x), который применяют в способе в соответствии с изобретением, имеет признаки, имеющие значение для изобретения, как описано в случае материала базового покрытия (b.2.1). Указанное в частности, означает, что по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x) содержит по меньшей мере одну водную дисперсию (ВД). Предпочтительные признаки и варианты осуществления, описанные при описании материала базового покрытия (b.2.1), также предпочтительно применяются по меньшей мере для одного из материалов базового покрытия (b.2.2.x). Указанное выше предпочтительно применяется ко всем применяемым материалам базового покрытия (b.2.2.x).

В предпочтительных вариантах стадии (2.2) способа в соответствии с изобретением, описанной ранее выше, прежде всего наносят первый материал базового покрытия (b.2.2.a), и при этом он также может называться подготовительным для нанесения цвета материалом базового покрытия. Таким образом, он служит в качестве основы для цветной и/или эффектной пленки базового покрытия, которая затем следует, причем в результате она представляет собой пленку, которая способна оптимально исполнять свою функцию в отношении придания цвета и/или визуального эффекта.

В одном конкретном варианте осуществления, подготовительный для нанесения цвета материал базового покрытия в основном не содержит хроматических пигментов и эффектных пигментов. В частности, предпочтительно, материал базового покрытия указанного вида содержит менее 2 мас. %, предпочтительно менее 1 мас. %, хроматических пигментов и эффектных пигментов, в каждом случае, из расчета общей массы водного материала базового покрытия. В указанном варианте осуществления, подготовительный для нанесения цвета материал базового покрытия предпочтительно содержит черные и/или белые пигменты, особенно предпочтительно оба вида указанных пигментов. Предпочтительно он содержит 5-30 мас. %, предпочтительно 10-25 мас. %, белых пигментов, и 0,01-1,00 мас. %, предпочтительно 0,1-0,5 мас. %, черных пигментов, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия. Полученный белый, черный, и в частности, серый цвет, который может регулироваться на разных этапах яркости в результате соотношения белых пигментов и черных пигментов, представляет собой отдельно регулируемую основу для системы пленки базового покрытия, которая следует далее, позволяя оптимально выражать цвет и/или эффект, обеспеченный посредством последующей системы базового покрытия. При этом пигменты известны специалисту в данной области, и также были описаны выше. Предпочтительным белым пигментом в этом случае является диоксид титана, предпочтительным черным пигментом является углеродная сажа. Однако, как уже

описано, указанный материал базового покрытия, конечно, также может содержать хроматические и/или эффектные пигменты. Указанный вариант осуществления является особенно подходящим, когда полученная многослойная красочная система должна иметь высокохроматический цвет, такой, как например, интенсивно глубокий красный или желтый цвет. В случае, когда пигменты с соответственно хроматическим цветом также добавляют к подготовительному для нанесения цвета материалу базового покрытия, то при этом можно достичь дополнительно улучшенного окрашивания.

Цветной и/или эффектный материал базового покрытия (материалы базового покрытия) для второй пленки базового покрытия или для второй и третьей пленки базового покрытия в указанном варианте осуществления подбирают в соответствии с желательным окрашиванием всей системы. В случае, если при этом желательным является белый, черный, или серый цвет, то по меньшей мере один дополнительный материал базового покрытия содержит соответствующие пигменты, и относительно состав пигментов, по сути, он мало чем отличается от подготовительного для нанесения цвета материала базового покрытия. В случае, когда желательна хроматическая и/или эффектная красочная система, такая, как например, хроматическая красочная система ровного цвета или красочная система с металлическим эффектом, то соответствующие хроматические и/или эффектные пигменты применяют в количествах, составляющих, например, 1-15 мас. %, предпочтительно 3-10 мас. %, в каждом случае, из расчета общей массы материала базового покрытия. Хроматические пигменты относятся к группе цветных пигментов, последние также при этом включают ахроматические цветные пигменты, такие как черные или белые пигменты. Материалы базового покрытия указанного вида, конечно, также могут включать черные и/или белые пигменты, которые также подходят для регулирования яркости.

Способ в соответствии с изобретением позволяет получать на металлических основах многослойные красочные системы, без отдельной стадии отверждения. При этом, применение способа в соответствии с изобретением приводит к получению многослойных красочных систем, которые демонстрируют отличную устойчивость в отношении образования пор, что означает то, что можно получать даже относительно большую толщину соответствующих пленок базового покрытия, без утраты эстетических качеств. Другие визуальные свойства, такие как общий внешний вид, также являются отличными.

## Примеры

### Описание методов

#### 1. Содержание твердых частиц (нелетучей фракции)

Нелетучую фракцию определяют в соответствии с DIN EN ISO 3251 (дата: июнь 2008 г.). Определение включает отвешивание 1 г образца в алюминиевый лоток, которое высушивали предварительно, сушку его в сушильной камере при 125°C на протяжении 60 минут, охлаждение его в десикаторе, и затем его повторное взвешивание. Остаток по отношению к общему количеству применяемого образца соответствует нелетучей фракции. Необязательно может определяться объем нелетучей фракции, если это необходимо в соответствии с DIN 53219 (дата: август 2009 г.).

#### 2. Толщина пленок

Толщину пленок определяют в соответствии с DIN EN ISO 2808 (дата: май 2007 г.), способ 12A, применение устройства miniTest® 3100-4100 от компании ElektroPhysik.

#### 3. Оценка частоты встречаемости пузырей и растеканий

Для определения склонности к появлению пузырей и растеканий в соответствии с DIN EN ISO 28199-1 (дата: январь 2010 г.) и DIN EN ISO 28199-3 (дата: январь 2010 г.),

многослойные красочные системы получали в соответствии со следующим общим протоколом:

Перфорированную стальную панель, покрытую затвердевшим катодным электроосажденным покрытием (КЭП) (CathoGuard® 800 от компании BASF Coatings GmbH), с размерами 57 см × 20 см (в соответствии с DIN EN ISO 28199-1, раздел 8.1, версия A) получают в соответствии с DIN EN ISO 28199-1, раздел 8.2 (версия A). Затем, в соответствии с DIN EN ISO 28199-1, раздел 8.3, электростатически, в одно нанесение, наносят водный материал базового покрытия, в виде клина, с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала) в диапазоне от 0 мкм до 30 мкм. По истечении времени самоиспарения при температуре 18-23°C, составляющего 10 минут (испытание на растекание), или без предварительного самоиспарения (испытание на появление пузырей), полученное базовое покрытие подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при температуре 80°C на протяжении 5 минут. В случае испытания в отношении растеканий, панели подвергают самоиспарению и подвергают промежуточной сушке в вертикальном положении.

Определение предела появления пузырей, т.е., толщины пленки базового покрытия, начиная из которой возникают пузыри, осуществляют в соответствии с DIN EN ISO 28199-3, раздел 5.

Определение склонности к растеканиям осуществляют в соответствии с DIN EN ISO 28199-3, раздел 4. В дополнение к толщине пленки, при которой растекание превышает расстояние, составляющее 10 мм, от нижнего края перфорации, также определяют толщину пленки, выше которой начальная склонность к растеканию может наблюдаться визуально на перфорации.

#### 4. Нанесение клиновидных конструкций водного материала базового покрытия

Для оценки частоты встречаемости пор, а также растекания в зависимости от толщины пленки, получают многослойные красочные системы в формате клина в соответствии со следующими общими протоколами:

Вариант А: Первый водный материал базового покрытия в виде клина, второй водный материал базового покрытия в виде непрерывного покрытия

Стальную панель с размерами 30 × 50 см, покрытую затвердевшим стандартным КЭП (CathoGuard® 800 от компании BASF Coatings), обеспечивают двумя липкими полосками (липкая лента Tesaband, 19 мм) на одном продольном краю, для того чтобы можно было определить разницу в толщине пленки после покрытия.

Первый водный материал базового покрытия наносят электростатически в виде клина с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 0-30 мкм. После самоиспарения при комнатной температуре на протяжении 3 минут, одну из двух липких полосок удаляют, и затем наносят второй водный материал базового покрытия, также электростатически в одно нанесение. Заданная толщина пленки (толщина пленки высушенного материала) составляет 13-16 мкм. После дополнительного времени самоиспарения, составляющего 4 минуты, при комнатной температуре, систему подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при температуре 60°C на протяжении 10 минут.

После удаления второй липкой полоски, коммерчески доступный двухкомпонентный материал покровного лака (ProGloss® от компании BASF Coatings GmbH) наносят посредством ручного распылителя с подачей самотеком на подвергшуюся промежуточной сушке систему, с заданной толщиной пленки (толщина пленки

высушенного материала), составляющей 40-45 мкм. Полученную пленку покровного лака подвергают самоиспарению при комнатной температуре (18-23°C) на протяжении 10 минут; впоследствии, в камере с принудительной подачей воздуха при 140°C на протяжении дополнительных 20 минут происходит отверждение.

5      Вариант Б: Первый водный материал базового покрытия в виде непрерывного покрытия, второй водный материал базового покрытия в виде клина

10      Стальную панель с размерами 30 × 50 см, покрытую затвердевшим стандартным КЭП (CathoGuard® 800 от компании BASF Coatings), обеспечивают двумя липкими полосками (липкая лента Tesaband, 19 мм) на одном продольном крае, для того чтобы можно было определить разницу в толщине пленки после покрытия.

15      Первый водный материал базового покрытия наносят электростатически с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 18-22 мкм. После самоиспарения при комнатной температуре на протяжении 3 минут, одну из двух липких полосок удаляют, и затем второй водный материал базового покрытия также наносят электростатически в одно нанесение, в виде клина. Заданная толщина пленки (толщина пленки высушенного материала) составляет 0-30 мкм. После дополнительного времени самоиспарения, составляющего 4 минуты при комнатной температуре, систему подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при температуре 60°C на протяжении 10 минут.

20      После удаления второй липкой полоски, коммерчески доступный двухкомпонентный материал покровного лака (ProGloss® от компании BASF Coatings GmbH) наносят посредством ручного распылителя с подачей самотеком, на подвергшуюся промежуточной сушке систему, с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 40-45 мкм. Полученную пленку покровного лака подвергают самоиспарению при комнатной температуре (18-23°C) на протяжении 10 минут; впоследствии, в камере с принудительной подачей воздуха при 140°C на протяжении дополнительных 20 минут происходит отверждение.

25      Вариант В: один водный материал базового покрытия в виде клина Стальную панель с размерами 30 × 50 см, покрытую затвердевшим стандартным КЭП (CathoGuard® 800 от компании BASF Coatings), обеспечивают двумя липкими полосками (липкая лента Tesaband, 19 мм) на одном продольном крае, для того чтобы можно было определить разницу в толщине пленки после покрытия.

30      Водный материал базового покрытия наносят электростатически в виде клина с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 0-30 мкм. После времени самоиспарения, составляющего 4 минуты, при комнатной температуре, систему подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при температуре 80°C на протяжении 10 минут.

35      После удаления липкой полоски, коммерчески доступный двухкомпонентный материал покровного лака (ProGloss® от компании BASF Coatings GmbH) наносят посредством ручного распылителя с подачей самотеком, на подвергшуюся промежуточной сушке пленку водного базового покрытия, с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 40-45 мкм. Полученную пленку покровного лака подвергают самоиспарению при комнатной температуре (18-23°C) на протяжении 10 минут; впоследствии, в камере с принудительной подачей воздуха при 140°C на протяжении дополнительных 20 минут происходит отверждение.

## 5. Оценка частоты встречаемости пор

Для оценки частоты встречаемости пор, многослойные красочные системы получают

в соответствии со способами нанесения клиновидных систем водного базового покрытия (вариант А и Б, соответственно), и затем оценивают визуально в соответствии со следующим общим протоколом:

Измеряют толщину сухой пленки всей системы водного материала базового покрытия, состоящей из первого и второго водных материалов базовых покрытий и, для клина толщины пленки базового покрытия, участок 0-20 мкм и участок от 20 мкм до конца клина отмечают на стальной панели.

Поры оценивают визуально на двух отдельных участках клина водного базового покрытия. Количество пор на участок подсчитывают. Все результаты стандартизируют для площади, составляющей 200 см<sup>2</sup>. Кроме того, необязательно, фиксируют толщину сухой пленки клина водного материала базового покрытия, начиная из которой, поры больше не возникают.

#### 6. Оценка зависимого от толщины пленки выравнивания

Для оценки зависимого от толщины пленки выравнивания, многослойные красочные системы получают в соответствии со способами нанесения клиновидных систем водного базового покрытия (вариант А, Б, или В соответственно), а затем их оценивают визуально в соответствии со следующим общим протоколом:

Измеряют толщину сухой пленки всей системы водного материала базового покрытия, состоящей из водного материала базового покрытия или из первого и второго водных материалов базовых покрытий, и для клина толщины пленки базового покрытия, участки 15-20 мкм, а также 20-25 мкм, или участки 10-15 мкм, 15-20 мкм, 20-25 мкм, 25-30 мкм, и необязательно, 30-35 мкм отмечают на стальной панели.

Определение или оценка зависимого от толщины пленки выравнивания происходит посредством измерительного прибора WaveScan от компании Byk/Gardner в четырех участках толщины пленки базового покрытия, которые определяли предварительно. Для указанной цели, лазерный луч направляли под углом 60° на исследуемую поверхность, и флуктуации отраженного света в так называемом коротковолновом диапазоне (0,3-1,2 мм), и в так называемом длинноволновом диапазоне (1,2-12 мм) фиксируют посредством прибора над измеряемым расстоянием в 10 см (длинные волны = ДВ; короткие волны = КВ; при этом чем ниже значения, тем лучше внешний вид). Более того, в качестве меры резкости изображения, отраженного на поверхности многослойной системы, прибор определяет характерную особенность "четкость отражаемого изображения" (DOI) (чем выше значение, тем лучше внешний вид).

#### 7. Оценка независимого от толщины пленки выравнивания

Для оценки независимого от толщины пленки выравнивания, многослойные красочные системы получают в соответствии со следующим общим протоколом:

Первый водный материал базового покрытия наносят электростатически с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 18 мкм, на стальную панель с размерами 30 × 50 см, покрытую затвердевшим стандартным КЭП (CathoGuard® 800 от компании BASF Coatings). После времени самоиспарения, составляющего 7 минут 30 секунд, при комнатной температуре, второй водный материал базового покрытия наносят электростатически с заданной толщиной пленки, составляющей 12-13 мкм. После дополнительного времени самоиспарения при комнатной температуре, составляющего 4 минуты 30 секунд, систему подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при 70°C на протяжении 7 минут 30 секунд.

Наносимым электростатически на подвергшуюся промежуточной сушке пленку водного базового покрытия является коммерчески доступный устойчивый к царапанию

двухкомпонентный материал покровного лака (Ceramiclear<sup>®</sup> 5.1 от компании PPG) с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 40-45 мкм. Полученную пленку покровного лака подвергают самоиспарению при комнатной температуре на протяжении 8 минут; впоследствии, в камере с принудительной подачей воздуха при 140°C на протяжении дополнительных 20 минут происходит отверждение.

Выравнивание фиксируется метрически в соответствии со способом, описанным выше (смотри оценку зависимость от толщины пленки выравнивания).

#### 8. Оценка адгезионных свойств после конденсации

Для оценки адгезионных свойств после конденсации, многослойные красочные системы получают в соответствии со следующим общим протоколом:

Водный материал базового покрытия наносят электростатически с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 18 мкм, на стальную панель с размерами 30 × 50 см, покрытую затвердевшим стандартным КЭП (CathoGuard<sup>®</sup> 800 от компании BASF Coatings).

После времени самоиспарения, составляющего 4 минуты, при комнатной температуре, систему подвергают промежуточной сушке в камере с принудительной подачей воздуха при температуре 80°C на протяжении 10 минут.

Наносимый вручную сверху подвергшейся промежуточной сушке пленки водного базового покрытия с применением распылителя с подачей самотеком представляет собой коммерчески доступный двухкомпонентный материал покровного лака (ProGloss<sup>®</sup> от компании BASF Coatings GmbH) с заданной толщиной пленки (толщина пленки высушенного материала), составляющей 40-45 мкм. Полученную пленку покровного лака подвергают самоиспарению при комнатной температуре (18-23°C) на протяжении 10 минут; впоследствии, в камере с принудительной подачей воздуха при 140°C на протяжении дополнительных 20 минут происходит отверждение.

Затем образцы с соответствующими многослойными системами хранили на протяжении периода времени, составляющего 10 дней, в камере кондиционирования в условиях испытания СН в соответствии с DIN EN ISO 6270-2:2005-09.

Для оценки технологических свойств многослойных систем, в соответствии с DIN EN ISO 2409 осуществляли поперечные надрезы (оценка от GT 0 до GT 5; 0 = наилучший результат; 5 = наихудший результат). Многослойные красочные системы оценивают на адгезию в отношении ударов мелких камней в соответствии с DIN EN ISO 20567-1, Метод Б. Оценку полученного повреждения также осуществляют в соответствии с DIN EN ISO 20567-1. Кроме того, испытания струей пара осуществляли в соответствии с DIN 55662, метод Б. Царапины (с перекрестной накаткой) осуществляли с использованием игл Сиккенса (смотри DIN EN ISO 17872 Приложение А). Оценку результатов испытания струей пара осуществляли в соответствии с DIN 55662, и в частности, была установлена максимальная ширина отслоений в миллиметрах.

#### Получение водных дисперсий

Протокол получения, описанный ниже, относится к Таблице А.

Мономерная смесь (А), стадия I.

80 мас. % материалов 1 и 2 из Таблицы А вводят в стальной химический реактор (объем 5 л) с обратным холодильником, и нагревают до 80°C. Оставшиеся доли компонентов, указанных в таблице под "Исходная загрузка" смешивают предварительно в отдельном сосуде. Указанную смесь и, отдельно от нее, раствор инициатора (таблица

А, материалы 5 и 6) капля по капле добавляют в химический реактор одновременно в течение 20 минут, при этом доля мономеров в реакционном растворе, из расчета общего количества мономеров, которые применяют на стадии I., не превышает 6,0 мас. % на протяжении всего времени реакции. Впоследствии, осуществляют перемешивание на протяжении 30 минут.

Мономерная смесь (Б), стадия II.

Компоненты, указанные в "Моно 1" в таблице, предварительно смешивают в отдельном сосуде. Указанную смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 2 часов, при этом доля мономеров в реакционном растворе, из расчета общего количества мономеров, которые применяют на стадии II., не превышает 6,0 мас. % на протяжении всего времени реакции. Впоследствии, перемешивание осуществляют на протяжении 1 часа.

Мономерная смесь (В), стадия III.

Компоненты, указанные в "Моно 2" в таблице, предварительно смешивают в отдельном сосуде. Указанную смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 1 часа, при этом доля мономеров в реакционном растворе, из расчета общего количества мономеров, которые применяют на стадии III., не превышает 6,0 мас. % на протяжении всего времени реакции. Впоследствии, перемешивание осуществляют на протяжении 2 часов.

После этого реакционную смесь охлаждают до 60°C и нейтрализующую смесь (таблица А, материалы 20, 21, и 22) предварительно смешивают в отдельном сосуде. Нейтрализующую смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 40 минут, во время чего уровень pH реакционного раствора доводят до 7,5-8,5. Продукт реакции впоследствии перемешивали на протяжении еще 30 минут, охлаждали до 25°C, и фильтровали.

**Таблица А: Водные дисперсии**

|    |                           | BM2*  | BM3*  | BM4   | BM5   | BM6   | BM7   |
|----|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | <b>Исходная загрузка</b>  |       |       |       |       |       |       |
| 1  | ДИ вода                   | 41,81 | 41,81 | 41,81 | 41,81 | 41,81 | 41,81 |
| 2  | EF 800                    | 0,18  | 0,18  | 0,18  | 0,18  | 0,18  | 0,18  |
| 3  | Стирол                    | 0,68  | 0,93  | 0,93  | 0,93  | 0,23  | 0,23  |
| 4  | н-бутилакрилат            | 0,48  | 0,23  | 0,23  | 0,23  | 0,93  | 0,93  |
|    | <b>Раствор инициатора</b> |       |       |       |       |       |       |
| 5  | ДИ вода                   | 0,53  | 0,53  | 0,53  | 0,53  | 0,53  | 0,53  |
| 6  | ПСА                       | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  |
|    | <b>Моно 1</b>             |       |       |       |       |       |       |
| 7  | ДИ вода                   | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 | 12,78 |
| 8  | EF 800                    | 0,15  | 0,15  | 0,15  | 0,15  | 0,15  | 0,15  |
| 9  | ПСА                       | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  | 0,02  |
| 10 | Стирол                    | 5,61  | 5,61  | 12,41 | 12,41 | 12,41 | 12,41 |
| 11 | н-бутилакрилат            | 13,6  | 13,6  | 6,8   | 6,8   | 6,8   | 6,8   |
| 12 | 1,6-HDDA                  | 0,34  | 0,34  | 0,34  | 0,34  | 0,34  | 0,34  |

|    |                      | BM2* | BM3* | BM4  | BM5  | BM6  | BM7  |
|----|----------------------|------|------|------|------|------|------|
|    | <b>Моно 2</b>        |      |      |      |      |      |      |
| 13 | ДИ вода              | 5,73 | 5,73 | 5,73 | 5,73 | 5,73 | 5,73 |
| 14 | EF 800               | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| 15 | ПСА                  | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| 16 | Метакриловая кислота | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 | 0,71 |
| 17 | 2-НЕА                | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| 18 | н-бутилакрилат       | 3,74 | 1,87 | 3,74 | 1,87 | 3,74 | 1,87 |
| 19 | ММА                  | 0,58 | 2,45 | 0,58 | 2,45 | 0,58 | 2,45 |
|    | <b>Нейтрализация</b> |      |      |      |      |      |      |
| 20 | ДИ вода              | 6,48 | 6,48 | 6,48 | 6,48 | 6,48 | 6,48 |
| 21 | Бутилгликоль         | 4,76 | 4,76 | 4,76 | 4,76 | 4,76 | 4,76 |
| 22 | ДМЭА                 | 0,76 | 0,76 | 0,76 | 0,76 | 0,76 | 0,76 |

\* может применяться в соответствии с изобретением

Содержание твердых частиц определяли для контроля реакции. Результаты представлены в Таблице Б:

**Таблица Б: Содержание твёрдых частиц водных дисперсий**

|                                      | BM2* | BM3* | BM4  | BM5 | BM6  | BM7  |
|--------------------------------------|------|------|------|-----|------|------|
| <b>Содержание твёрдых частиц [%]</b> | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 26  | 27,4 | 26,1 |

\* может применяться в соответствии с изобретением

После каждой стадии и после окончательной нейтрализации определяли размер частиц. Результаты представлены в Таблице В.

**Таблица В: Размеры частиц в нанометрах**

|     |                           | BM2* | BM3* | BM4 | BM5 | BM6 | BM7 |
|-----|---------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| I   | После "Исходной загрузки" | 90   | 70   | 70  | 70  | 120 | 120 |
| II  | После "Моно 1"            | 150  | 160  | 160 | 180 | 150 | 160 |
| III | После "Моно 2"            | 190  | 230  | 230 | 250 | 220 | 200 |
| III | После нейтрализации       | 240  | 290  | 275 | 300 | 250 | 245 |

\* может применяться в соответствии с изобретением

Каждая из указанных смесей мономеров (А), (Б), и (В) (соответствующие "Исходной загрузке", "Моно 1" и "Моно 2") полимеризовались отдельно, и затем определяли соответствующую температуру стеклования полученного полимера. Дополнительно, температура стеклования определяли для всего полимера после нейтрализации.

Результаты представлены в Таблице Г.

**Таблица Г: Температура стеклования в °С**

|     |                        | BM2* | BM3* | BM4 | BM5 | BM6 | BM7 |
|-----|------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| I   | "Исходная<br>загрузка" | 30   | 50   | 48  | 50  | -9  | -9  |
| II  | "Моно 1"               | -11  | -12  | 45  | 45  | 47  | 48  |
| III | "Моно 2"               | 4    | 6    | 4   | 4   | 5   | 4   |
|     | <b>Весь полимер</b>    | -9   | -7   | 46  | 47  | 45  | 46  |

**\* может применяться в соответствии с изобретением**

Получение дополнительных водных дисперсий BM8 (как в соответствии с Korea Polym.. J. т. 7. №4. стр. 213-222)

Компоненты 1-4 из Таблицы Д вводят в стальной химический реактор (объем 5 л) с обратным холодильником, и нагревают до 80°C. Раствор инициатора (таблица Д, материалы 5 и 6) добавляют капля по капле в химический реактор в течение 5 минут. После этого следует перемешивание на протяжении 30 минут.

Компоненты, указанные в Таблице Д под "Моно 1", предварительно смешивают в отдельном сосуде. Указанную смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 2 часов. За этим следует перемешивание на протяжении 1 часа.

Компоненты, указанные в Таблице Д под "Моно 2", предварительно смешивают в отдельном сосуде. Указанную смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 1 часа. За этим следует перемешивание на протяжении 1 часа.

После этого, реакционную смесь охлаждают до 60°C, и нейтрализующую смесь (таблица Д, материалы 21 и 22) предварительно смешивают в отдельном сосуде.

Нейтрализующую смесь добавляют капля по капле в химический реактор в течение 40 минут. Продукт реакции впоследствии перемешивали на протяжении еще 30 минут и охлаждали до 25°C.

**Таблица Д: Водная дисперсия ВМ8**

|    |                           | ВМ8   |
|----|---------------------------|-------|
|    | <b>Исходная загрузка</b>  |       |
| 1  | ДИ вода                   | 43,54 |
| 2  | Rhodapex CO 436           | 0,16  |
| 3  | Стирол                    | 0,5   |
| 4  | Этилакрилат               | 0,55  |
|    | <b>Раствор инициатора</b> |       |
| 5  | ДИ вода                   | 0,55  |
| 6  | ПСА                       | 0,02  |
|    | <b>Моно 1</b>             |       |
| 7  | ДИ вода                   | 13,31 |
| 8  | Rhodapex CO 436           | 0,13  |
| 9  | ПСА                       | 0,02  |
| 10 | Стирол                    | 5,84  |
| 11 | Этилакрилат               | 11,05 |
| 12 | 1,6-HDDA                  | 0,35  |
|    | <b>Моно 2</b>             |       |
| 13 | ДИ вода                   | 5,97  |
| 14 | Rhodapex CO 436           | 0,06  |
| 15 | ПСА                       | 0,02  |
| 16 | Метакриловая кислота      | 0,74  |
| 17 | 2-HEA                     | 0,99  |
| 18 | Этилакрилат               | 3,04  |
| 19 | ММА                       | 0,6   |
|    | <b>Нейтрализация</b>      |       |
| 20 | ДИ вода                   | 6,75  |
| 21 | Бутилгликоль              | 4,96  |
| 22 | ДМЭА                      | 0,79  |
|    | <b>рН</b>                 | 8,1   |

Содержание твердых частиц составляло 23,4%.

После каждой стадии и после окончательной нейтрализации, определяли размер частиц. Результаты представлены в Таблице Е.

**Таблица Е: Размеры частиц в нанометрах**

|     |                           | ВМ8 |
|-----|---------------------------|-----|
| I   | После "исходной загрузки" | 110 |
| II  | После "Моно 1"            | 196 |
| III | После "Моно 2"            | 223 |
| IV  | После нейтрализации       | 310 |

Каждая из указанных смесей мономеров полимеризуются отдельно, и впоследствии определяли соответствующую температуру стеклования полученного полимера. К тому же, температура стеклования определяли для всего полимера после нейтрализации.

Результаты представлены в Таблице Ё.

**Таблица Ё: Температура стеклования в °C**

|     |                            | <b>ВМ8</b> |
|-----|----------------------------|------------|
| I   | <b>"Исходная загрузка"</b> | 32         |
| II  | <b>"Моно 1"</b>            | 26         |
| III | <b>"Моно 2"</b>            | 35         |
|     | <b>Весь полимер</b>        | 26         |

Получение водных материалов базовых покрытий

Следующее должно браться во внимание в отношении компонентов состава и их количества, как указано в таблицах далее. Когда ссылаются на коммерчески доступный продукт или на протокол получения, описанный где-либо еще, то ссылка, независимо от принципиального обозначения, выбранного для компонента, о которой идет речь, относится именно к этому указанному коммерчески доступному продукту или именно к этому продукт, полученному в соответствии с указанным протоколом.

Соответственно, если компонент состава имеет принципиальное обозначение "меламин-формальдегидная смола", и где для этого компонента указан коммерчески доступный продукт, то меламин-формальдегидную смолу применяют именно в виде указанного коммерчески доступного продукта. Любые дополнительные компоненты, которые присутствуют в коммерчески доступном продукте, такие как растворители, должны, таким образом, браться во внимание, если должны быть сделаны выводы о примерном количестве активного вещества (меламин-формальдегидной смолы).

Если, в результате, ссылка сделана на протокол получения компонента состава, и если это приводит, например, к получению полимерной дисперсии, которая имеет определенное содержание твердых частиц, то именно указанную дисперсию применяют. При этом главным фактор не является то, было ли принципиальным обозначением, которое было выбрано, термин "полимерная дисперсия" или просто активное вещество, например, "полимер", "сложный полиэфир", или "модифицированный полиуретаном полиакрилат". Указанное должно браться во внимание, если должны быть сделаны выводы о примерном количестве активного вещества (полимера).

Все пропорции, указанные в таблицах, представляют собой части по массе.

1.1a Получение водного материала базового покрытия WBM A1 не в соответствии с изобретением, водного материала базового покрытия WBM A2 не в соответствии с изобретением, и водного материал базового покрытия WBM A3 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.1a, объединяют с перемешивание в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь. Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут, и доводят применением деионизированной воды и диметилэтанолламина до значения pH, составляющим 8, и до вязкости распыления, составляющей 90 мПа·с, в условиях усилий сдвига, составляющих 1291 с<sup>-1</sup>, как было установлено с применением ротационного вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.1a: Получение водных материалов базовых покрытий  
WBM A1 и WBM A2 (не в соответствии с изобретением) и WBM A3 (в  
соответствии с изобретением)**

|                                                                                                                                                                  | WBM A1 | WBM A2 | WBM A3 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Водная фаза:</b>                                                                                                                                              |        |        |        |
| 3 %-й концентрации раствор листового<br>силиката Na-Mg                                                                                                           | 15,23  | 15,23  | 15,23  |
| Деионизированная вода                                                                                                                                            | 5,68   |        |        |
| 1-пропокс-2-пропанол                                                                                                                                             | 1,41   | 1,41   | 1,41   |
| 2-этилгексанол                                                                                                                                                   | 0,87   | 0,87   | 0,87   |
| Графт-сополимер на основе полиуретана;<br>полученный в соответствии со<br>строкой 33 страницы 35 – строкой 22<br>страницы 36, (пример D-B2) WO 2015/007427<br>A1 | 26,51  |        |        |
| Многостадийный акрилат, полученный в<br>соответствии с Korea Polym. J. Vol. 7, № 4,<br>стр. 213-222) (водная дисперсия BM8)                                      |        | 34,03  |        |
| Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                                                        |        |        | 31,23  |
| Сложный полиэфир; полученный в<br>соответствии со строками 13 – 33<br>страницы 28, (пример BE1)<br>WO 2014/033135 A2                                             | 3,66   |        |        |
| Сложный полиэфир; полученный в<br>соответствии с примером D, строки 37-59<br>колонки 16, DE 40 09 858 A1                                                         |        | 4,85   | 4,85   |
| Меламин-формальдегидная смола (Cymel®<br>203 от компании Allnex)                                                                                                 | 5,44   | 5,44   | 5,44   |

|    |                                                                                                            | WBM A1 | WBM A2 | WBM A3 |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|    | 10 %-й концентрации диметилэтанолламин в воде                                                              | 0,55   | 0,30   | 0,30   |
| 5  | 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиол, 52 % в БГ (доступный от компании BASF SE)                                  | 1,09   | 1,09   | 1,09   |
|    | Триизобутилфосфат                                                                                          | 1,63   | 1,63   | 1,63   |
|    | Модифицированный полиуретаном полиакрилат; полученный в соответствии со строкой 55 страницы 7 – строкой 23 |        |        |        |
| 10 | строки 8, DE 4437535 A1                                                                                    | 2,91   | 2,91   | 2,91   |
|    | Бутилгликоль                                                                                               | 4,35   | 4,35   | 4,35   |
|    | Isopar® L, доступный от компании Exxon                                                                     |        |        |        |
|    | Mobil                                                                                                      | 1,84   | 1,84   | 1,84   |
|    | Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE                                                               |        |        |        |
| 15 |                                                                                                            | 0,54   | 0,54   | 0,54   |
|    | Гидрозоль A170, доступный от компании DHC Solvent Chemie GmbH                                              | 0,54   | 0,54   | 0,54   |
|    | Белая паста                                                                                                | 25,68  | 25,68  | 25,68  |
|    | Чёрная паста                                                                                               | 1,53   | 1,52   | 1,52   |
| 20 | Жёлтая паста                                                                                               | 0,54   | 0,54   | 0,54   |

#### Получение белой пасты

Белую пасту получают из 50 частей по массе титана рутильной формы 2310, 6 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строками 37-59 колонки 16 DE 4009858 A1, 24,7 частей по массе дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с заявкой на получение патента EP 0228003 B2, строки 6-18

25 строки 8, 10,5 частей по массе деионизированной воды, 4 частей по массе 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиола, 52% в БГ (доступный от компании BASF SE), 4,1 частей по массе бутилгликоля, 0,4 части по массе 10%-й концентрации диметилэтанолламина в воде, и 0,3 части по массе Acrysol RM-8 (доступный от компании The Dow Chemical Company).

30

#### Получение черной пасты

Черную пасту получают из 57 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 10 частей

35 по массе углеродной сажи (углеродная сажа Monarch® 1400 от компании Cabot Corporation), 5 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 6,5 частей по массе 10%-й концентрации водного раствора диметилэтанолламина, 2,5 частей по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE), 7 частей по массе бутилдигликоля, и 12 частей по массе деионизированной воды.

40

#### Получение желтой пасты

Желтую пасту получают из 37 частей по массе Bayferrox 3910 (доступный от компании Lanxess), 49,5 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 7,5 частей по массе Disperbyk®-184 (доступный от компании BYK-Chemie GmbH), и 6 частей по массе деионизированной воды.

45

1.16 Получение водного материала базового покрытия WBM A4 не в соответствии

с изобретением и водного материала базового покрытия WBM A5 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.16, объединяют с перемешивание в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь.

- 5 Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут и доводят применением деионизированной воды и диметилэтаноламина до значения pH, составляющего 8, и до вязкости распыления, составляющей 105 мПа·с, в условиях усилий сдвига, составляющих  $1000 \text{ с}^{-1}$ , как было установлено с применением ротационного вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от
- 10 компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.16: Получение водных материалов базовых покрытий**

**WBM A4 (не в соответствии с изобретением) и WBM A5 (в соответствии с изобретением)**

15

|                                                                                                                                  | WBM A4 | WBM A5 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| <b>Водная фаза:</b>                                                                                                              |        |        |
| Деионизированная вода                                                                                                            | 14,60  | 13,00  |
| 2-этилгексанол                                                                                                                   | 1,30   | 1,90   |
| 20 Водная дисперсия связующего вещества; полученная в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, | 9,00   |        |
| 25 Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                     |        | 33,00  |
| Сложный полиэфир; полученный в соответствии со строками 13 t- 33 строки 28, (пример BE1) публикации WO 2014/033135 A2            | 1,00   | 3,00   |
| 30 Сложный полиэфир; полученный в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 40 09 858 A1                  |        | 4,50   |

35

|                                                               | WBM A4 | WBM A5 |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|
| Меламин-формальдегидная смола (Cymel® 203 от компании Allnex) | 7,20   | 8,50   |
| 10 %-й концентрации диметилэтаноламин в воде                  | 0,90   | 0,40   |
| 40 Триизобутилфосфат                                          | 1,00   |        |
| Бутилгликоль                                                  |        | 3,00   |
| Isopar® L, доступный от компании Exxon                        |        |        |
| Mobil                                                         | 2,20   | 2,40   |
| Изотридециловый спирт                                         | 1,80   | 1,90   |
| Белая паста 1                                                 | 22,00  |        |
| 45 Белая паста 2                                              |        | 21,50  |
| Чёрная паста                                                  | 22,00  | 21,50  |
| Паста на основе сульфата бария                                | 17,00  |        |

### Получение белой пасты 1

Белую пасту получают из 50 частей по массе титана рутильной формы R-960-38, 11 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 16 частей по массе дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с международной заявкой на получение патента WO 92/15405, строки 23-28 страницы 15, 16,5 частей по массе деионизированной воды, 3 частей по массе бутил гликоля, 1,5 частей по массе 10%-й концентрации раствора диметилэтаноламина в воде, и 1,5 частей по массе Pluriol® P900, доступного от компании BASF SE.

### Получение белой пасты 2

Белую пасту получают из 50 частей по массе титана рутильной формы 2310, 6 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 24,7 частей по массе дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с заявкой на получение патента EP 0228003 B2, строки 6-18 страницы 8, 10,5 частей по массе деионизированной воды, 4 частей по массе 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиола, 52% в БГ (доступный от компании BASF SE), 4,1 части по массе бутилгликоля, 0,4 части по массе 10%-й концентрации диметилэтаноламина в воде, и 0,3 части по массе Acrysol RM-8 (доступный от компании The Dow Chemical Company).

### Получение черной пасты

Черную пасту получают из 58,9 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 10,1 частей по массе углеродной сажи (Color Black FW2 от компании Orion Engineered Carbons), 5 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 7,8 частей по массе 10%-й концентрации водного раствора диметилэтаноламина, 2,2 частей по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE), 7,6 частей по массе бутилдигликоля, и 8,4 частей по массе деионизированной воды.

### Получение пасты на основе сульфата бария

Пасту на основе сульфата бария получают из 39 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с EP 0228003 B2, строки 6-18 страницы 8, 54 частей по массе сульфата бария (Blanc fixe micro от компании Sachtleben Chemie GmbH), 3,7 частей по массе бутил гликоля, и 0,3 части по массе Agitan 282 (доступный от компании Münzing Chemie GmbH), и 3 частей по массе деионизированной воды.

1.2 Получение водного материала базового покрытия WBM B1 не в соответствии с изобретением, водного материала базового покрытия WBM B2 не в соответствии с изобретением, и водного материала базового покрытия WBM B3 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.2, объединяют при перемешивании в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь. На следующей стадии, органическую смесь получают из компонентов, указанных под "органическая фаза". Органическую смесь добавляют в водную смесь. Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут и доводят с применением деионизированной воды и диметилэтаноламина до значения pH, составляющего 8, и до вязкости распыления, составляющей  $80 \pm 5$  мПа·с, в условиях усилий сдвига, составляющих  $1000 \text{ с}^{-1}$ , как было установлено с применением ротационного вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от

компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.2: Получение водных материалов базовых покрытий WBM B1 и WBM B2 (не в соответствии с изобретением) и WBM B3 (в соответствии с изобретением)**

|                                                                                                                                                | WBM B1 | WBM B2 | WBM B3 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Водная фаза:</b>                                                                                                                            |        |        |        |
| 3 %-й концентрации раствор листового силиката Na-Mg                                                                                            | 15,70  | 15,70  | 15,70  |
| Деионизированная вода                                                                                                                          | 17,20  | 13,65  | 13,65  |
| Изопропанол                                                                                                                                    | 1,50   | 1,50   | 1,50   |
| 2-этилгексанол                                                                                                                                 | 1,70   | 1,70   | 1,70   |
| Водная дисперсия связующего вещества; полученная в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15                   | 22,25  |        |        |
| Daotan® VTW 6464, доступный от компании Allnex                                                                                                 | 1,50   |        |        |
| Многостадийный акрилат, полученный в соответствии с Korea Polym. J. т. 7, № 4, стр. 213-222 (водная дисперсия BM8)                             |        | 29,75  |        |
| Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                                      |        |        | 27,30  |
| 3 мас. %-й концентрации водный раствор Rheovis® AS 1130, Rheovis® AS 1130, доступные от компании BASF SE                                       | 4,40   | 4,40   | 4,40   |
| Меламин-формальдегидная смола (Cymel® 1133 от компании Allnex)                                                                                 | 3,10   | 3,10   | 3,10   |
| 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиол, 52 % в БГ (доступный от компании BASF SE)                                                                      | 1,15   | 1,15   | 1,15   |
| 10 %-й концентрации диметилэтаноламин в воде                                                                                                   | 0,50   | 0,50   | 0,50   |
| BYK-347® от компании Altana/BYK-Chemie GmbH                                                                                                    | 0,50   | 0,50   | 0,50   |
| Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE                                                                                                   | 0,35   | 0,35   | 0,35   |
| Триизобутилфосфат                                                                                                                              | 1,00   | 1,00   | 1,00   |
| Модифицированный полиуретаном полиакрилат; полученный в соответствии со строкой 55 страницы 7 - строкой 23 страницы 8 публикации DE 4437535 A1 | 2,50   | 2,50   | 2,50   |
| Бутилгликоль                                                                                                                                   | 2,20   | 2,20   | 2,20   |
| 50 мас. %-й концентрации раствор Rheovis® PU1250 в бутилгликоле (Rheovis® PU1250, доступный от компании BASF SE)                               | 0,20   | 0,20   | 0,20   |
| Tinuvin® 384-2, доступный от компании BASF SE                                                                                                  | 0,55   | 0,55   | 0,55   |
| Tinuvin® 123, доступный от компании BASF SE                                                                                                    | 0,35   | 0,35   | 0,35   |
| Красная паста                                                                                                                                  | 9,00   | 9,00   | 9,00   |
| Чёрная паста                                                                                                                                   | 0,60   | 0,60   | 0,60   |
| Слюдяная паста 1                                                                                                                               | 4,80   | 4,80   | 4,80   |

|                                                                                                                       | WBM B1 | WBM B2 | WBM B3 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Слюдяная паста 2                                                                                                      | 1,60   | 1,60   | 1,60   |
| <b>Органическая фаза:</b>                                                                                             |        |        |        |
| 5 Paliocrom Orange L2804, доступный от<br>компании BASF SE                                                            | 0,60   | 0,60   | 0,60   |
| Бутилгликоль                                                                                                          | 3,00   | 3,00   | 3,00   |
| Сложный полиэфир; полученный в<br>соответствии с примером D, строки 37-59<br>10 колонки 16 публикации DE 40 09 858 A1 | 3,45   | 3,45   | 3,45   |
| 10 10 %-й концентрации диметилэаноламин в<br>воде                                                                     | 0,30   | 0,30   | 0,30   |

#### Получение красной пасты

15 Красную пасту получают из 21 частей по массе Paliogen red L 3885, 45 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 2,5 процентов по массе 1-пропокси-2-пропанола, 0,7 части по массе 10%-й концентрации диметилэаноламина в воде, и 30,8 частей по массе деионизированной воды.

#### Получение черной пасты

20 Черную пасту получают из 57 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 10 частей по массе углеродной сажи (углеродная сажа Monarch<sup>®</sup> 1400 от компании Cabot Corporation), 5 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 6,5 частей по массе 25 10%-й концентрации водного раствора диметилэаноламина, 2,5 частей по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol<sup>®</sup> P900, доступный от компании BASF SE), 7 частей по массе бутилдигликоля, и 12 частей по массе деионизированной воды.

#### Получение слюдяной пасты 1

30 Слюдяную пасту 1 получают посредством применения перемешивающего элемента для смешивания 75 частей по массе лака для смешивания, полученного в соответствии с EP 1534792 B1, строки 1-17 колонки 11, с 25 частями по массе коммерчески доступной Mica Mearlin Ext. Fine Russet 459V от компании BASF SE.

#### Получение слюдяной пасты 2

35 Слюдяную пасту 2 получают посредством применения перемешивающего элемента для смешивания 75 частей по массе лака для смешивания, полученного в соответствии с EP 1534792 B1, строки 1-17 колонки 11, с 25 частями по массе коммерчески доступной Mica Mearlin Ext. Super Russet 459V от компании BASF SE.

40 1.3 Получение водного материала базового покрытия WBM B4 не в соответствии с изобретением и водного материала базового покрытия WBM B5 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.3, объединяют при перемешивании в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь.

45 Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут и доводят с применением деионизированной воды и диметилэаноламина до значения pH, составляющего 8, и до вязкости распыления, составляющей  $95 \pm 5$  мПа·с, в условиях усилий сдвига, составляющих  $1000 \text{ с}^{-1}$ , как было установлено с применением ротационного

вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.3: Получение водных материалов базового покрытия**

**WBM B4 (не в соответствии с изобретением) и WBM B5 (в соответствии с изобретением)**

|                                                                                                                                            | WBM B4 | WBM B5 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| <b>Водная фаза:</b>                                                                                                                        |        |        |
| 3 %-й концентрации раствор листового силиката Na-Mg                                                                                        | 4,20   | 4,20   |
| Деионизированная вода                                                                                                                      | 6,36   | 6,36   |
| Бутилгликоль                                                                                                                               | 4,00   | 4,00   |
| 2-этилгексанол                                                                                                                             | 3,55   | 3,55   |
| Водная дисперсия связующего вещества; полученная в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15               | 15,50  |        |
| Daotan® VTW 6462, доступный от компании Allnex                                                                                             | 7,00   |        |
| Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                                  |        | 29,65  |
| Сложный полиэфир; полученный в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 40 09 858 A1                               | 1,00   | 1,00   |
| Деионизированная вода                                                                                                                      | 4,20   | 4,20   |
| 30 мас. %-й концентрации водный раствор Rheovis® AS 1130, доступный от компании BASF SE                                                    | 0,42   | 0,42   |
|                                                                                                                                            | WBM B4 | WBM B5 |
| Меламин-формальдегидная смола (Cymel® 203 от компании Allnex)                                                                              | 7,70   | 7,80   |
| 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиол, 52 % в БГ (доступный от компании BASF SE)                                                                  | 1,80   | 1,80   |
| 10 %-й концентрации диметилэаноламин в воде                                                                                                | 0,68   | 0,68   |
| Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE                                                                                               | 0,10   | 0,10   |
| Триизобутилфосфат                                                                                                                          | 2,50   | 2,50   |
| Модифицированный полиуретаном полиакрилат; полученный в соответствии со строкой 55 строки 7 - строкой 23 строки 8 публикации DE 4437535 A1 | 3,60   |        |
| Белая паста                                                                                                                                | 35,00  | 35,00  |
| Жёлтая паста                                                                                                                               | 0,12   | 0,12   |
| Чёрная паста                                                                                                                               | 0,11   | 0,11   |
| Стеатитовая паста                                                                                                                          | 2,40   | 2,40   |

**Получение белой пасты**

Белую пасту получают из 50 частей по массе титана рутильной формы R-960-38, 11 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 16 частей по массе дисперсии связующего

вещества, полученной в соответствии с международной заявкой на получение патента WO 92/15405, строки 23-28 страницы 15, 16,5 частей по массе деионизированной воды, 3 частей по массе бутилгликоля, 1,5 частей по массе 10%-й концентрации

диметилэтанолamina в воде, и 1,5 частей по массе Pluriol<sup>®</sup> P900, доступного от компании BASF SE.

Получение желтой пасты

Желтую пасту получают из 47 частей по массе Sicotan Yellow L 1912, 45 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 2,7 процентов по массе 1-пропокси-2-пропанола, 2,8 частей по массе деионизированной воды, 1,5 частей по массе Disperbyk<sup>®</sup>-184 (доступный от компании BYK-Chemie GmbH), и 1 части по массе Aerosil R 972 (доступный от компании Evonik Industries).

Получение черной пасты

Черную пасту получают из 40 частей по массе Bayferrox 318 M (доступный от компании Lanxess), 39 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 2,0 процентов по массе 1-пропокси-2-пропанола, 11,1 частей по массе деионизированной воды, 0,5 части по массе Agitan 282 (доступный от компании Münzing Chemie GmbH), 4,4 частей по массе Pluriol<sup>®</sup> P900 (доступный от компании BASF SE), и 3 частей по массе 10%-й концентрации диметилэтанолamina в воде.

Получение стеатитовой пасты

Стеатитовую пасту получают из 49,7 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 28,9 частей по массе стеатита (Microtalc IT extra от компании Mondo Minerals B.V.), 0,4 части по массе Agitan 282 (доступный от компании Münzing Chemie GmbH), 1,45 частей по массе Disperbyk<sup>®</sup>-184 (доступный от компании BYK-Chemie GmbH), 3,1 части по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol<sup>®</sup> P900, доступный от компании BASF SE), и 16,45 частей по массе деионизированной воды.

1.4 Получение водных материалов базовых покрытий WBM B6 и WBM B8 не в соответствии с изобретением и водных материалов базовых покрытий WBM B7 и WBM B9 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.4, объединяют при перемешивании в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь. Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут, и доводят с применением деионизированной воды и диметилэтанолamina до значения pH, составляющего 8, и до вязкости распыления, составляющей 120±10 мПа·с (WBM B6 и WBM B8) или 110±10 мПа·с (WBM B7 и WBM B9), в условиях усилий сдвига, составляющих 1000 с<sup>-1</sup>, как установлено с применением ротационного вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.4: Получение водных материалов базовых покрытий WBM B6 и WBM B8 (не в соответствии с изобретением) и WBM B7 и WBM B9 (в соответствии с изобретением)**

|    | WBM B6                                                                                                                       | WBM B7 | WBM B8 | WBM B9 |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| 5  | <b>Водная фаза:</b>                                                                                                          |        |        |        |
|    | 3 %-й концентрации раствор                                                                                                   |        |        |        |
|    | листового силиката Na-Mg                                                                                                     |        |        |        |
| 10 | 13,71                                                                                                                        | 13,71  | 13,54  | 13,54  |
|    | Деионизированная вода                                                                                                        |        |        |        |
|    | 14,37                                                                                                                        | 10,15  | 12,93  | 8,03   |
|    | 2-этилгексанол                                                                                                               |        |        |        |
|    | 1,40                                                                                                                         | 1,40   | 1,54   | 1,54   |
|    | WBM B6                                                                                                                       | WBM B7 | WBM B8 | WBM B9 |
| 15 | Водная дисперсия связующего вещества; полученная в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15 |        |        |        |
|    | 33,80                                                                                                                        |        | 39,14  |        |
|    | Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                    |        |        |        |
|    |                                                                                                                              | 38,02  |        | 44,04  |
| 20 | Сложный полиэфир; полученный в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 40 09 858 A1                 |        |        |        |
|    | 4,45                                                                                                                         | 4,45   | 4,40   | 4,40   |
|    | Меламин-формальдегидная смола (Cymel® 3020 от компании Allnex)                                                               |        |        |        |
| 25 | 4,10                                                                                                                         | 4,10   |        |        |
|    | Меламин-формальдегидная смола (Cymel® 303 от компании Allnex)                                                                |        |        |        |
|    |                                                                                                                              |        | 3,96   | 3,96   |
|    | 10 %-й концентрации диметилэтаноламин в воде                                                                                 |        |        |        |
|    | 1,22                                                                                                                         | 1,22   | 1,21   | 1,21   |
| 30 | 2,4,7,9-тетраметил-5-децидиол, 52 % в БГ (доступный от компании BASF SE)                                                     |        |        |        |
|    | 1,14                                                                                                                         | 1,14   | 0,63   | 0,63   |
|    | Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE                                                                                 |        |        |        |
|    | 1,14                                                                                                                         | 1,14   | 1,26   | 1,26   |
|    | Триизобутилфосфат                                                                                                            |        |        |        |
|    | 0,50                                                                                                                         | 0,50   | 0,55   | 0,55   |
| 35 | NACURE 2500, доступный от компании King Industries, Inc                                                                      |        |        |        |
|    | 0,66                                                                                                                         | 0,66   | 0,72   | 0,72   |
|    | Модифицированный полиуретаном полиакрилат; полученный в соответствии со строкой 55                                           |        |        |        |
|    | страницы 7 - строкой 23 страницы 8 публикации DE 4437535 A1                                                                  |        |        |        |
| 40 | 3,70                                                                                                                         | 3,70   |        |        |
|    | Бути гликоль                                                                                                                 |        |        |        |
|    | 5,24                                                                                                                         | 5,24   | 5,18   | 5,18   |
|    | 50 мас. %-й концентрации раствор Rheovis® PU1250 в бутилгликоле (Rheovis® PU1250, доступный от                               |        |        |        |
|    | компании BASF SE)                                                                                                            |        |        |        |
|    | 0,57                                                                                                                         | 0,57   | 0,63   | 0,63   |
| 45 | Чёрная паста                                                                                                                 |        |        |        |
|    | 14,00                                                                                                                        | 14,00  | 14,31  | 14,31  |

Получение чёрной пасты

Чёрную пасту получают из 57 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной

в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 10 частей по массе углеродной сажи (углеродная сажа Monarch<sup>®</sup> 1400 от компании Cabot Corporation), 5 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 6,5 частей по массе 10%-й концентрации водного раствора диметилэтаноламина, 2,5 частей по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol<sup>®</sup> P900, доступный от компании BASF SE), 7 частей по массе бутилдигликоля, и 12 частей по массе деионизированной воды.

1.5 Получение водных материалов базовых покрытий WBM B10 и WBM B12 не в соответствии с изобретением и водных материалов базовых покрытий WBM B11 и WBM B13 в соответствии с изобретением

Компоненты, указанные под "Водная фаза" в Таблице 1.5, объединяют при перемешивании в указанном порядке, с тем, чтобы сформировать водную смесь.

Указанную смесь затем перемешивают на протяжении 10 минут, и доводят с применением деионизированной воды и диметилэтаноламин до значения pH, составляющего 8, и до вязкости распыления, составляющей  $115 \pm 5$  мПа·с (WBM B10 и WBM B12) или  $90 \pm 5$  мПа·с (WBM B11 и WBM B13), в условиях усилий сдвига, составляющих  $1000 \text{ с}^{-1}$ , как было установлено с применением ротационного вискозиметра (прибор Rheolab QC с нагревательным устройством C-LTD80/QC от компании Anton Paar) при температуре 23°C.

**Таблица 1.5: Получение водных материалов базовых покрытий**

**WBM B10 и WBM B12 (не в соответствии с изобретением) и WBM B11 и WBM B13 (в соответствии с изобретением)**

|                                                                                                                                       | WBM<br>B10 | WBM<br>B11 | WBM<br>B12 | WBM<br>B13 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Водная фаза:</b>                                                                                                                   |            |            |            |            |
| 3 %-й концентрации раствор<br>листового силиката Na-Mg                                                                                | 13,10      | 13,10      | 11,790     | 11,790     |
| Деионизированная вода                                                                                                                 | 9,49       | 10,53      | 12,96      | 8,39       |
| n-пропанол                                                                                                                            | 0,87       | 0,87       | 0,79       | 0,79       |
| n-бутоксипропанол                                                                                                                     | 1,38       | 1,38       | 1,24       | 1,24       |
| 2-этилгексанол                                                                                                                        | 2,77       | 2,77       | 2,49       | 2,49       |
| Водная дисперсию связующего<br>вещества; полученная в соответствии<br>с WO 92/15405, строка 13 страницы 13<br>- строка 13 страницы 15 | 36,28      |            | 36,44      |            |
| Водная дисперсия (вД) BM2                                                                                                             |            | 35,24      |            | 41,00      |
| Сложный полиэфир; полученный в<br>соответствии с примером D,<br>строки 37-59 колонки 16 публикации<br>DE 40 09 858 A1                 | 2,95       | 2,95       | 2,66       | 2,66       |
| Меламин-формальдегидная смола<br>(Resimene <sup>®</sup> HM 2608 от компании<br>Ineos)                                                 | 4,10       | 4,10       |            |            |
|                                                                                                                                       |            |            | 3,70       | 3,70       |
| 10 %-й концентрации                                                                                                                   | 0,30       | 0,30       | 0,27       | 0,27       |

|    |                                                                                                                                                    | WBM<br>B10 | WBM<br>B11 | WBM<br>B12 | WBM<br>B13 |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|    | диметилэтанолламин в воде                                                                                                                          |            |            |            |            |
| 5  | 2,4,7,9-тетраметил-5-дециндиол, 52 %<br>в БГ (доступный от компании BASF SE)                                                                       | 1,38       | 1,38       | 1,25       | 1,25       |
|    | ВУК-346, доступный от компании Altana/VУК-Chemie GmbH                                                                                              | 0,46       | 0,46       | 0,41       | 0,41       |
| 10 | Модифицированный полиуретаном полиакрилат; полученный в соответствии со строкаой 55<br>страницы 7 - строкой 23 страницы 8 публикации DE 4437535 A1 | 2,77       | 2,77       |            |            |
|    | Изопропанол                                                                                                                                        | 1,64       | 1,64       | 1,48       | 1,48       |
|    | Бутилгликоль                                                                                                                                       | 1,00       | 1,00       | 0,90       | 0,90       |
| 15 | Isopar® L, доступный от компании Exxon Mobil                                                                                                       | 0,87       | 0,87       | 0,79       | 0,79       |
|    | NACURE 2500, доступный от компании King Industries, Inc                                                                                            | 0,42       | 0,42       | 0,38       | 0,38       |
|    | Чёрная паста                                                                                                                                       | 12,99      | 12,99      | 12,60      | 12,60      |
| 20 | Синяя паста                                                                                                                                        | 0,78       | 0,78       |            |            |
|    | Паста на основе сульфата бария                                                                                                                     | 3,21       | 3,21       | 2,88       | 2,88       |
|    | Стеатитовая паста                                                                                                                                  | 3,25       | 3,25       | 2,93       | 2,93       |

#### Получение чёрной пасты

25 Чёрную пасту получают из 57 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 10 частей по массе углеродной сажи (углеродная сажа Monarch® 1400 от компании Cabot Corporation), 5 частей по массе сложного полиэфира, полученного в соответствии с примером D, строки 37-59 колонки 16 публикации DE 4009858 A1, 6,5 частей по массе 30 10%-й концентрации водного раствора диметилэтанолламина, 2,5 частей по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE), 7 частей по массе бутилдигликоля, и 12 частей по массе деионизированной воды.

#### 35 Получение синей пасты

Синюю пасту получали из 69,8 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с WO 92/15405, строка 13 страницы 13 - строка 13 страницы 15, 12,5 частей по массе Paliogen® Blue L 6482 (доступный от компании BASF SE), 1,5 частей по массе 10%-й концентрации водного раствора диметилэтанолламина, 1,2 частей по массе 40 коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE), и 15 частей по массе деионизированной воды.

#### Получение пасты на основе сульфата бария

Пасту на основе сульфата бария получают из 39 частей по массе дисперсии полиуретана, полученной в соответствии с EP 0228003 B2, строки 6-18 страницы 8, 54 45 частей по массе сульфата бария (Blanc fixe micro от компании Sachtleben Chemie GmbH), 3,7 частей по массе бутилдигликоля, и 0,3 части по массе Agitan 282 (доступный от компании Münzing Chemie GmbH), и 3 частей по массе деионизированной воды.

#### Получение стеатитовой пасты

Стеатитовую пасту получают из 49,7 частей по массе водной дисперсии связующего вещества, полученной в соответствии с WO 91/15528, строка 26 страницы 23 - строка 24 страницы 25, 28,9 частей по массе стеатита (Microtalc IT extra от компании Mondo Minerals B.V.), 0,4 части по массе Agitan 282 (доступный от компании Münzing Chemie GmbH), 1,45 частей по массе Disperbyk®-184 (доступный от компании BYK-Chemie GmbH), 3,1 части по массе коммерчески доступного простого полиэфира (Pluriol® P900, доступный от компании BASF SE), и 16,45 частей по массе деионизированной воды.

Сравнение водных материалов базовых покрытий WBM A2 и WBM A3

Количество деионизированной воды, необходимой для установления вязкости распыления для водных материалов базовых покрытий WBM A2 и WBM A3, и полученное содержание твердых частиц соответствующего состава, подытожены в Таблице 1.6.

**Таблица 1.6: Количество воды для установления вязкости распыления и полученное содержание твёрдых частиц материалов базовых покрытий WBM A2 и WBM A3**

|                                                                       | WBM A2 | WBM A3 |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------|
| Добавление воды [части по массе] для установления вязкости распыления | 85,00  | 2,75   |
| Вязкость распыления [мПа·с], установленная при 1291/с                 | 90     | 90     |
| Содержание твёрдых частиц [%]                                         | 19,1   | 32,6   |

Результаты демонстрируют, что применение в материалах базовых покрытий многостадийного акрилата, который применяют для сравнения, с учетом высокого количества деионизированной воды, необходимой для установления вязкости распыления, приводит к содержанию твердых частиц, которое значительно ниже, чем в водном материале базового покрытия WBM A3 в соответствии с изобретением.

Для водных материалов базовых покрытий WBM A2 и WBM A3 оценивали предел растеканий и предел появления пузырей в соответствии с методами, описанными выше. В данном случае было обнаружено, что предел растеканий и предел появления пузырей были существенно выше, когда применяли материал базового покрытия, предназначенный для применения в соответствии с изобретением (смотри Таблицу 1.7).

**Таблица 1.7: Пределы появления пузырей и растекания материалов базовых покрытий WBM A2 и WBM A3**

|                          | WBM A2 | WBM A3  |
|--------------------------|--------|---------|
| Предел растекания [мкм]  | 6 мкм  | >50 мкм |
| Предел появления пузырей | 9 мкм  | >40 мкм |

Сравнение водных материалов базовых покрытий WBM B1 и WBM B2 и водного материала базового покрытия WBM B3

Количество деионизированной воды, необходимое для установления вязкости распыления для водных материалов базовых покрытий WBM B1, WBM B2 и WBM B3,

а также полученное содержание твердых частиц соответствующего состава, подытожены в Таблице 1.8.

**Таблица 1.8: Количество воды для установления вязкости распыления и полученное содержание твёрдых частиц материалов базовых покрытий WBM B1, WBM B2 и WBM B3**

|                                                                       | WBM B1 | WBM B2 | WBM B3 |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Добавление воды [части по массе] для установления вязкости распыления | 0      | 70     | 0      |
| Вязкость распыления [мПа·с], установленная при 1000 1/с               | 76     | 83     | 77     |
| Содержание твёрдых частиц [%]                                         | 21,9   | 13,1   | 21,2   |

Склонность к образованию пор оценивали в соответствии с методом, описанным выше. Результаты подытожены в Таблице 1.9.

**Таблица 1.9: Результаты исследований в отношении образования пор**

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|
| Красочная система 1. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM A3 | WBM A3 |
| Красочная система 2. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM B1 | WBM B3 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |           |          |
|----------------------|-----------|----------|
| 0-20 мкм             | 5         | 0        |
| 20 мкм - конец клина | 34        | 1        |
| <b>Общая</b>         | <b>39</b> | <b>1</b> |

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|
| Красочная система 1. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM A3 | WBM A3 |
| Красочная система 2. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM B1 | WBM B3 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |           |           |
|----------------------|-----------|-----------|
| 0-20 мкм             | 9         | 4         |
| 20 мкм - конец клина | 84        | 6         |
| <b>Общая</b>         | <b>93</b> | <b>10</b> |

Результаты из Таблицы 1.8 демонстрируют, что когда в материалах базовых покрытий применяют многостадийный акрилат (WBM B2), который применяют для сравнения, то в связи с большим количеством деионизированной воды, необходимой для установления вязкости распыления, получают такое содержание твердых частиц, которое больше не является приемлемым для нанесения в современных многослойных красочных системах, применяемых в автомобильной промышленности. Была сделана

попытка уменьшения количества воды, требуемого для установления вязкости распыления (т.е., приблизительно 80 мПас при 1000 л/с) посредством существенного уменьшения пропорции загустителя (3%-й концентрации раствора листового силиката Na-Mg), чтобы увеличить содержание твердых частиц. Вследствие указанного, однако, выяснилось, что краска, после нанесения и в условиях низкого сдвига, имеет слишком низкую вязкость, что в результате вызывало массивные растекания.

Результаты из Таблиц 1.8 и 1.9 показывают, что в то время как сравнительный материал базового покрытия WBM B1 обладает приемлемой вязкостью для распыления даже без добавления воды, он демонстрирует существенные недостатки при высокой толщине пленки, которые касаются образования пор. В частности, при применении водных материалов базовых покрытий, предназначенных для применения в соответствии с изобретением, для получения всех присутствующих пленок базового покрытия, наблюдается качественная чрезвычайно высокая устойчивость к образованию пор, даже с высокой толщиной пленки.

Сравнение водного материала базового покрытия WBM B4 и WBM B5

Исследования водных материалов базовых покрытий WBM B4 и WBM B5 происходило в соответствии с описанным выше методом "зависимого от толщины пленки выравнивания, вариант Б".

**Таблица 1.10: Результаты исследований зависимого от толщины плёнки выравнивания**

|                      | Красочная система 1.<br>Непрерывное водное базовое покрытие  |        |        |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|--------|--------|
|                      |                                                              | WBM A3 | WBM A3 |
|                      | Красочная система 2.<br>Водное базовое покрытие в виде клина |        |        |
|                      |                                                              | WBM B4 | WBM B5 |
| Индекс внешнего вида | Диапазон толщины плёнки 2. Водное базовое покрытие           |        |        |
| KB                   | 15-20 мкм                                                    | 30,7   | 28,9   |
|                      | 20-25 мкм                                                    | 33,9   | 31,1   |
| ДВ                   | 15-20 мкм                                                    | 11,0   | 11,6   |
|                      | 20-25 мкм                                                    | 10,9   | 11,7   |
| DOI                  | 15-20 мкм                                                    | 71,4   | 75,3   |
|                      | 20-25 мкм                                                    | 70,0   | 73,1   |

Результаты показывают, что в частности при применении водных материалов базовых покрытий, предназначенных для применения в соответствии с изобретением, для получения всех присутствующих пленок базового покрытия, многослойная красочная система является чрезвычайно высококачественной, в частности в отношении коротких волн и DOI.

Сравнение водных материалов базовых покрытий WBM B6 и WBM B8 и водных материалов базовых покрытий WBM B7 и WBM B9

Исследование водных материалов базовых покрытий WBM B6 и WBM B8 а также WBM B7 и WBM B9 осуществляли в соответствии с описанными выше методами относительно "пор, вариант А и Б", "растеканий", и "зависимого от толщины пленки

выравнивания, вариант А и Б".

**Таблица 1.11: Результаты исследований относительно образования пор**

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Красочная система 1. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM A3 | WBM A3 | WBM A3 | WBM A3 |
| Красочная система 2. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM B6 | WBM B7 | WBM B8 | WBM B9 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |           |           |           |          |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 0-20 мкм             | 5         | 8         | 0         | 3        |
| 20 мкм - конец клина | 65        | 7         | 76        | 3        |
| <b>Общая</b>         | <b>70</b> | <b>15</b> | <b>76</b> | <b>6</b> |

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Красочная система 1. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM A3 | WBM A3 | WBM A3 | WBM A3 |
| Красочная система 2. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM B6 | WBM B7 | WBM B8 | WBM B9 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |                 |          |            |          |
|----------------------|-----------------|----------|------------|----------|
| 0-20 мкм             | 0               | 0        | 0          | 1        |
| 20 мкм - конец клина | >2500           | 2        | 440        | 4        |
| <b>Общая</b>         | <b>&gt;2500</b> | <b>2</b> | <b>440</b> | <b>5</b> |

Все полученные многослойные красочные системы демонстрировали хорошую устойчивость к образованию пор в низком диапазоне общей толщины пленок всех присутствующих пленок базового покрытия. Особенно предпочтительные системы, в которых каждый применяемый материал базового покрытия содержит дисперсию в соответствии с изобретением, имеют соответственно хорошую устойчивость к образованию пор, даже с очень высокой общей толщиной пленки.

**Таблица 1.12: Результаты исследований устойчивости к растеканию**

|                              | WBM B6 | WBM B7 | WBM B8 | WBM B9   |
|------------------------------|--------|--------|--------|----------|
| Предел растеканий (> 0 мм):  | 11 мкм | 15 мкм | 17 мкм | > 30 мкм |
| Предел растеканий (> 10 мм): | 23 мкм | 32 мкм | 31 мкм | > 50 мкм |

Водные материалы базовых покрытий, предназначенные для применения в соответствии с изобретением (WBM B7 и WBM B9), по сравнению с соответствующими водными материалами базовых покрытий не в соответствии с изобретением (WBM B6 по сравнению с WBM B7, и WBM B8 по сравнению с WBM B9) отличаются тем, что имеют более меньшую склонность к растеканиям.

**Таблица 1.13: Результаты исследований относительно зависимость от толщины плёнки выравнивания**

|    |                                                           |                                             |        |        |
|----|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------|--------|
| 5  | Красочная система 1. Непрерывное водное базовое покрытие  |                                             | WBM A3 | WBM A3 |
|    | Красочная система 2. Водное базовое покрытие в виде клина |                                             | WBM B6 | WBM B7 |
| 10 | Индекс внешнего вида                                      | Диапазон толщины плёнки 2. базовое покрытие |        |        |
|    |                                                           |                                             |        |        |
| 15 | КВ                                                        | 10 мкм - 15 мкм                             | 17,0   | 10,6   |
|    |                                                           | 15 мкм - 20 мкм                             | 17,4   | 13,0   |
|    |                                                           | 20 мкм - 25 мкм                             | 17,7   | 14,1   |
|    |                                                           | 25 мкм - 30 мкм                             | 23,8   | 17,5   |
|    |                                                           | 30 мкм - 35 мкм                             | 28,2   | 19,0   |
| 20 | ДВ                                                        | 10 мкм - 15 мкм                             | 8,5    | 10,3   |
|    |                                                           | 15 мкм - 20 мкм                             | 7,2    | 11,2   |
|    |                                                           | 20 мкм - 25 мкм                             | 6,1    | 11,9   |
|    |                                                           | 25 мкм - 30 мкм                             | 16,4   | 11,4   |
|    |                                                           | 30 мкм - 35 мкм                             | 34,9   | 11,2   |
| 25 | DOI                                                       | 10 мкм - 15 мкм                             | 90,5   | 96,0   |
|    |                                                           | 15 мкм - 20 мкм                             | 90,9   | 95,4   |
|    |                                                           | 20 мкм - 25 мкм                             | 90,7   | 94,8   |
|    |                                                           | 25 мкм - 30 мкм                             | 84,1   | 93,2   |
|    |                                                           | 30 мкм - 35 мкм                             | 71,1   | 92,5   |

Относительно системы WBM A3/WBM B6, преимущества выявлены для системы WBM A3/WBM B7 относительно коротких волн (КВ) и длинных волн (ДВ) в более высоком диапазоне толщины пленки. В данном случае, для ДВ, установленных для клина водного материала базового покрытия WBM B7, выявлено, что он практически не зависит от толщины пленки, по сравнению с водным материалом базового покрытия WBM B6, причем ДВ в случае WBM B6 резко повышается, по мере увеличения толщины пленки. Более того, эффект от применения системы WBM A3/WBM B7 относительно системы WBM A3/WBM B6, представляет собой улучшение четкости отражаемого изображения (DOI); соответствующая особенно предпочтительная система показывает существенно более низкое уменьшение DOI с увеличением толщины пленки 2-го водного базового покрытия.

Сравнение водных материалов базовых покрытий WBM B10 и WBM B12 и водных материалов базовых покрытий WBM B11 и WBM B13

Исследования водных материалов базовых покрытий WBM B10 и WBM B12 а также WBM B11 и WBM B13 осуществляли в соответствии с описанными выше методами относительно "пор, вариант А и Б, и "зависимого от толщины пленки выравнивания, вариант А и Б".

**Таблица 1.14: Результаты исследований относительно образования пор**Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |         |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|
| Красочная система 1. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM A1  | WBM A1  |
| Красочная система 2. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM B10 | WBM B11 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |            |           |
|----------------------|------------|-----------|
| 0-20 мкм             | 6          | 10        |
| 20 мкм - конец клина | 160        | 24        |
| <b>Общая</b>         | <b>166</b> | <b>34</b> |

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |         |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|
| Красочная система 1. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM A1  | WBM A1  |
| Красочная система 2. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM B10 | WBM B11 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |                |           |
|----------------------|----------------|-----------|
| 0-20 мкм             | >100           | 63        |
| 20 мкм - конец клина | >500           | 21        |
| <b>Общая</b>         | <b>&gt;600</b> | <b>84</b> |

Результаты показывают, что система в соответствии с изобретением имеет явные преимущества относительно устойчивости к образованию пор, особенно в диапазоне более высокой толщины пленки.

**Таблица 1.15: Дополнительные результаты исследований относительно образования пор**

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |         |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Красочная система 1. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM A3  | WBM A3  | WBM A3  | WBM A3  |
| Красочная система 2. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM B10 | WBM B11 | WBM B12 | WBM B13 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |            |          |            |          |
|----------------------|------------|----------|------------|----------|
| 0-20 мкм             | 5          | 7        | 0          | 0        |
| 20 мкм - конец клина | 296        | 2        | 464        | 0        |
| <b>Общая</b>         | <b>301</b> | <b>9</b> | <b>464</b> | <b>0</b> |

Количество пор (стандартизированное для 200 см<sup>2</sup>):

|                                                           |         |         |         |         |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Красочная система 1. Непрерывное водное базовое покрытие  | WBM A3  | WBM A3  | WBM A3  | WBM A3  |
| Красочная система 2. Водное базовое покрытие в виде клина | WBM B10 | WBM B11 | WBM B12 | WBM B13 |

Диапазон толщины плёнки общей плёнки базового покрытия (водное базовое покрытие 1 + водное базовое покрытие 2)

|                      |                 |          |                 |          |
|----------------------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 0-20 мкм             | >500            | 7        | 0               | 0        |
| 20 мкм - конец клина | >1000           | 0        | >1600           | 0        |
| <b>Общая</b>         | <b>&gt;1500</b> | <b>7</b> | <b>&gt;1600</b> | <b>0</b> |

Большинство полученных многослойных красочных систем демонстрируют хорошую устойчивость к образованию пор в низком диапазоне общей толщины пленки для всех присутствующих пленок базового покрытия. Особенно предпочтительные системы, в которых каждый применяемый материал базового покрытия содержит дисперсию в соответствии с изобретением, имеют соответственно хорошую устойчивость к образованию пор, даже с очень высокой общей толщиной пленки.

**Таблица 1.16: Результаты исследований относительно зависимость от толщины плёнки выравнивания**

|    |                                                              |                                                    |                |                |                |                |
|----|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5  | Красочная система 1.<br>Водное базовое покрытие в виде клина |                                                    | WBM A3         | WBM A3         | WBM A3         | WBM A3         |
|    | Красочная система 2.<br>Непрерывное водное базовое покрытие  |                                                    | WBM B10        | WBM B11        | WBM B12        | WBM B13        |
| 10 | <b>Индекс внешнего вида</b>                                  | <b>Диапазон толщины плёнки 2. базовое покрытие</b> | <b>WBM B10</b> | <b>WBM B11</b> | <b>WBM B12</b> | <b>WBM B13</b> |
| 15 | КВ                                                           | 5 мкм - 10 мкм                                     | 19,6           | 18,0           | 19,3           | 17,2           |
|    |                                                              | 10 мкм - 15 мкм                                    | 24,1           | 15,9           | 20,8           | 17,4           |
|    |                                                              | 15 мкм - 20 мкм                                    | 29,3           | 16,2           | 23,2           | 18,2           |
|    |                                                              | 20 мкм - 25 мкм                                    | 34,1           | 18,0           | 25,9           | 19,7           |
|    |                                                              | 25 мкм - 30 мкм                                    | 35,1           | 20,9           | 27,8           | 20,9           |
| 20 | ДВ                                                           | 5 мкм - 10 мкм                                     | 4,2            | 4,9            | 7,6            | 12,6           |
|    |                                                              | 10 мкм - 15 мкм                                    | 4,6            | 4,5            | 8,3            | 11,1           |
|    |                                                              | 15 мкм - 20 мкм                                    | 5,6            | 4,7            | 9,3            | 11,2           |
|    |                                                              | 20 мкм - 25 мкм                                    | 10,4           | 5,1            | 10,3           | 10,2           |
|    |                                                              | 25 мкм - 30 мкм                                    | 12,3           | 5,3            | 14,1           | 9,2            |
| 25 | DOI                                                          | 5 мкм - 10 мкм                                     | 90,9           | 93,0           | 92,3           | 92,8           |
|    |                                                              | 10 мкм - 15 мкм                                    | 84,6           | 93,0           | 87,9           | 92,9           |
|    |                                                              | 15 мкм - 20 мкм                                    | 78,6           | 91,6           | 86,8           | 92,5           |
|    |                                                              | 20 мкм - 25 мкм                                    | 72,2           | 89,6           | 84,3           | 91,7           |
|    |                                                              | 25 мкм - 30 мкм                                    | 70,5           | 87,2           | 81,5           | 91,3           |

Результаты снова подчеркивают, что особенно предпочтительные системы, в которых все применяемые материалы базовых покрытий содержат водную дисперсию (ВД), имеют преимущества. В то время как все многослойные красочные системы в соответствии с изобретением демонстрируют хорошие значения в более низком диапазоне толщины пленки, преимущества особенно предпочтительных систем, в частности, с более высокими толщинами пленок, являются очевидными в коротковолновом (КВ) и длинноволновом (ДВ) диапазоне, или относительно четкости отражаемого изображения (DOI).

Сравнение водного материала базового покрытия WBM A4 и водного материала базового покрытия WBM A5

Исследования водных материалов базовых покрытий WBM A4 и WBM A5, в каждом случае в комбинации с водным материалом базового покрытия WBM B4, происходили в соответствии с описанные выше методом относительно "независимого от толщины пленки выравнивания".

**Таблица 1.17: Результаты исследования относительно независимого от толщины плёнки выравнивание**

|                                              | Водное базовое покрытие |        |
|----------------------------------------------|-------------------------|--------|
|                                              | WBM A4                  | WBM A5 |
| Красочная система 1. Водное базовое покрытие | WBM B4                  | WBM B4 |
| КВ                                           | 28,0                    | 22,0   |
| ДВ                                           | 5,0                     | 4,7    |
| DOI                                          | 88.6                    | 92.8   |

Результаты снова подчеркивают, что системы в соответствии с изобретением, в которых по меньшей мере один применяемый материал базового покрытия содержит водную дисперсию (ВД), имеют преимущества. Все многослойные красочные системы в соответствии с изобретением имеют понятные преимущества в коротковолновом (КВ) и в длинноволновом (ДВ) диапазоне, а также относительно четкости отражаемого изображения (DOI).

Сравнение водного материала базового покрытия WBM B10 и водного материала базового покрытия WBM B11

Исследования водных материалов базовых покрытий WBM B10 и WBM B11 происходили в соответствии с описанными выше методами относительно "Адгезионных свойств после конденсации", "растекания", и "зависимого от толщины пленки выравнивания (вариант В)".

**Таблица 1.18: Адгезия после хранения в условиях конденсации**

|                                                      | Водное базовое покрытие |         |
|------------------------------------------------------|-------------------------|---------|
|                                                      | WBM B10                 | WBM B11 |
| <b>Адгезия после хранения в условиях конденсации</b> |                         |         |
| Поперечный надрез                                    | 0,5                     | 0,5     |
| Струя пара                                           | 1                       | 1       |
| Удары мелких камней                                  | 2                       | 1,5     |

Водный материал базового покрытия WBM B11 является сравнимым относительно поперечного надреза и струи пара с WBM B10, но при этом демонстрирует преимущества в отношении ударов мелких камней.

**Таблица 1.19: Характеристика растеканий**

|                   | Водное базовое покрытие |         |
|-------------------|-------------------------|---------|
|                   | WBM B10                 | WBM B11 |
| <b>Растекания</b> |                         |         |
| Начало растеканий | 10 мкм                  | >30 мкм |
| Растекания 10 мм  | 28 мкм                  | >30 мкм |

Результаты демонстрируют, что системы в соответствии с изобретением, в которых применяемый материал базового покрытия содержит водную дисперсию (ВД) (WBM B11), демонстрируют преимущества относительно характеристики растеканий. Когда применяют WBM B11, даже с максимальной толщиной пленки, отсутствует заметная склонность в отношении развития растеканий.

**Таблица 1.20: Результаты исследований относительно зависимость от толщины плёнки выравнивания**

| Индекс внешнего вида | Диапазон толщины плёнки базового покрытия | Водное базовое покрытие |         |
|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------|---------|
|                      |                                           | WBM B10                 | WBM B11 |
| КВ                   | 10 мкм - 15 мкм                           | 13,2                    | 12,8    |
|                      | 15 мкм - 20 мкм                           | 15,0                    | 12,9    |
|                      | 20 мкм - 25 мкм                           | 15,7                    | 12,1    |
|                      | 25 мкм - 30 мкм                           | 15,8                    | 12,0    |
| ДВ                   | 10 мкм - 15 мкм                           | 3,6                     | 2,7     |
|                      | 15 мкм - 20 мкм                           | 3,0                     | 2,4     |
|                      | 20 мкм - 25 мкм                           | 2,7                     | 2,6     |
|                      | 25 мкм - 30 мкм                           | 2,9                     | 2,7     |
| DOI                  | 10 мкм - 15 мкм                           | 93,3                    | 94,4    |
|                      | 15 мкм - 20 мкм                           | 93,0                    | 94,4    |
|                      | 20 мкм - 25 мкм                           | 92,7                    | 94,7    |
|                      | 25 мкм - 30 мкм                           | 92,2                    | 94,8    |

Результаты снова подчеркивают, что системы в соответствии с изобретением, в которых применяемый материал базового покрытия содержит водную дисперсию (ВД), имеют преимущества. Многослойная красочная система в соответствии с изобретением имеет явные преимущества в коротковолновом (КВ) и в длинноволновом (ДВ) диапазоне, а также относительно четкости отражаемого изображения (DOI).

Краткое описание фигур

Фигура 1:

Схематическое строение многослойной красочной системы в соответствии с изобретением (М), расположенной на металлической основе (S), и содержащей затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1), а также базовое покрытие (В.2.1) и покровный лак (К), которые затвердевают совместно.

Фигура 2:

Схематическое строение многослойной красочной системы в соответствии с изобретением (М), расположенной на металлической основе (S), и содержащей затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1), два базовых покрытия (В.2.2.x), а именно, первое базовое покрытие (В.2.2.а) и самое верхнее базовое покрытие (В.2.2.z), расположенное над ним, а также покровный лак (К), которые затвердевают совместно.

Фигура 3:

Схематическое строение многослойной красочной системы в соответствии с изобретением (М), расположенной на металлической основе (S), и содержащей

затвердевшее электроосажденное покрытие (Е.1), три базовых покрытия (В.2.2.х), а именно, первое базовое покрытие (В.2.2.а), базовое покрытие (В.2.2.б), и самое верхнее базовое покрытие (В.2.2.з), расположенное над ним, а также покровный лак (К), которые затвердевают совместно.

5

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения многослойной красочной системы (М) на металлической основе (S), который содержит

10 (1) получение затвердевшего электроосажденного покрытия (Е.1) на металлической основе (S) посредством электрофоретического нанесения материала для электроосаждения (е.1) на основу (S) и последующим отверждением материала для электроосаждения (е.1),

15 (2) получение (2.1) базового покрытия (В.2.1) или (2.2) двух или большего количества нанесенных непосредственно друг на друга базовых покрытий (В.2.2.х) непосредственно на затвердевшем электроосажденном покрытии (Е.1) посредством (2.1) нанесения водного материала базового покрытия (b.2.1) непосредственно на электроосажденное покрытие (Е.1) или посредством (2.2) непосредственного нанесения на электроосажденное покрытие (Е.1) двух или большего количества материалов базового покрытия (b.2.2.х) друг на друга,

20 (3) получение покровного лака (К) непосредственно на (3.1) базовом покрытии (В.2.1) или (3.2) на самом верхнем базовом покрытии (В.2.2.х) посредством нанесения материала покровного лака (к) непосредственно на (3.1) базовое покрытие (В.2.1) или (3.2) на самое верхнее базовое покрытие (В.2.2.х),

25 (4) совместное отверждение (4.1) базового покрытия (В.2.1) и покровного лака (К) или (4.2) базовых покрытий (В.2.2.х) и покровного лака (К),

где

материал базового покрытия (b.2.1) или по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.х) содержит по меньшей мере одну водную дисперсию (ВД),

30 при этом дисперсия (ВД) содержит по меньшей мере один полимер, который имеет размер частиц, составляющий 100-500 нм, и полученный при этом посредством последовательной радикальной эмульсионной полимеризации трех смесей (А), (Б), и (В) олефинненасыщенных мономеров,

35 - при этом смесь (А) содержит по меньшей мере 50 мас. % мономеров, имеющих растворимость в воде, составляющую менее 0,5 г/л, при температуре 25°C, и при этом полимер, полученный из смеси (А), имеет температуру стеклования, составляющую 10-65°C,

- при этом смесь (Б) содержит по меньшей мере один полиненасыщенный мономер, и при этом полимер, полученный из смеси (Б), имеет температуру стеклования, составляющую -35-15°C,

40 и

- при этом полимер, полученный из смеси (В), имеет температуру стеклования, составляющую -50-15°C,

и причем

I. вначале полимеризуют смесь (А),

45 II. затем полимеризуют смесь (Б) в присутствии полимера, полученного в соответствии с I,

и

III. после этого полимеризуют смесь (В) в присутствии полимера, полученного в

соответствии с II,

где мономерная смесь (А) содержит по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал, и по меньшей мере один моноолефинненасыщенный мономер, содержащий винильные группы, и  
 5 имеющий расположенный на винильной группе радикал, который является ароматическим или который является насыщенным смешанным алифатическим-ароматическим, где в указанном случае алифатические фрагменты радикала представляют собой алкильные группы, и

где мономерная смесь (Б) содержит, в дополнение по меньшей мере к одному  
 10 полиолефинненасыщенному мономеру, по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал и по меньшей мере один моноолефинненасыщенный мономер, содержащий винильные группы, и имеющий расположенный на винильной группе радикал, который является ароматическим или который является насыщенным смешанным алифатическим-  
 15 ароматическим, где в указанном случае алифатические фрагменты радикала представляют собой алкильные группы.

2. Способ по п. 1, где доля мономерной смеси (А) составляет от 0,1 до 10 мас. %, доля мономерной смеси (Б) составляет от 60 до 80 мас. % и доля мономерной смеси (В) составляет от 10 до 30 мас. %, в каждом случае, из расчета суммы отдельных количеств  
 20 смесей (А), (Б), и (В).

3. Способ по п. 1 или 2, где мономерная смесь (Б) содержит, в качестве полиолефинненасыщенных мономеров, исключительно диолефинненасыщенные мономеры.

4. Способ по любому из пп. 1-3, где смеси мономеров (А) и (Б) не содержат мономеров  
 25 с гидроксильными функциональными группами и не содержат мономеров с функциональными группами кислоты.

5. Способ по любому из пп. 1-4, где мономерная смесь (В) содержит по меньшей мере одну альфа-бета ненасыщенную карбоновую кислоту, по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный  
 30 радикал, замещенный гидроксильной группой, и по меньшей мере один мононенасыщенный сложный эфир (мет)акриловой кислоты, имеющий алкильный радикал.

6. Способ по любому из пп. 1-5, где дозированное добавление олефинненасыщенных мономеров на стадиях I-III осуществляют таким образом, что в реакционном растворе  
 35 доля свободных мономеров, составляющая 6,0 мас. %, из расчета общего количества мономеров, которые применяют на соответствующей стадии полимеризации, не превышает на протяжении всего времени реакции.

7. Способ по любому из пп. 1-6, где материал базового покрытия (b.2.1) или по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно все  
 40 материалы базового покрытия (b.2.2.x), в качестве связующего вещества дополнительно содержат по меньшей мере один дополнительный полимер, выбранный из группы, состоящей из полиуретанов, сложных полиэфиров, полиакрилатов с гидроксильными функциональными группами, и сополимеров указанных полимеров.

8. Способ по любому из пп. 1-7, где материал базового покрытия (b.2.1) или по  
 45 меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно все материалы базового покрытия (b.2.2.x), дополнительно содержат меламинаковую смолу в качестве сшивающего агента.

9. Способ по любому из пп. 1-8, где материал базового покрытия (b.2.1) или по

меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно все материалы базового покрытия (b.2.2.x), содержат по меньшей мере один цветной и/или эффектный пигмент.

5 10. Способ по любому из пп. 1-9, где материал базового покрытия (b.2.1) или по меньшей мере один из материалов базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно все материалы базового покрытия (b.2.2.x), представляют собой однокомпонентные составы покрытий.

10 11. Способ по любому из пп. 1-10, где совместное отверждение (4) осуществляют при температурах, составляющих 100-250°C, на протяжении времени, составляющего 5-60 мин.

12. Способ по любому из пп. 1-11, где процентная сумма содержания твердых частиц и доли воды материала базового покрытия (b.2.1) или по меньшей мере одного из материалов базового покрытия (b.2.2.x), предпочтительно всех материалов базового покрытия (b.2.2.x), составляет по меньшей мере 70 мас. %, предпочтительно 80-90 мас. 15 %.

13. Многослойная красочная система (M), полученная посредством способа по любому из пп. 1-12.

20

25

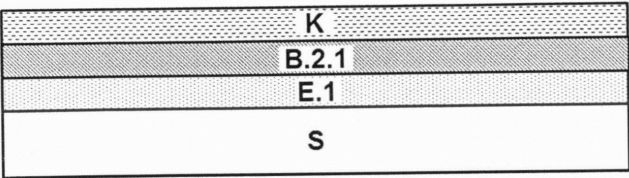
30

35

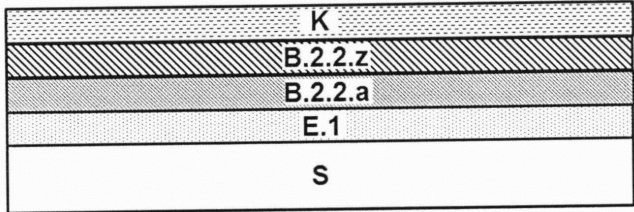
40

45

Фигура 1



Фигура 2



Фигура 3

