



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101883828 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200880116087. 1

C09D 7/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 06

B05D 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 167/00 (2006. 01)

102007054242. 0 2007. 11. 14 DE

C09D 175/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08G 18/36 (2006. 01)

2010. 05. 14

C08G 18/42 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08G 18/62 (2006. 01)

PCT/EP2008/009325 2008. 11. 06

C08K 7/08 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C08K 9/00 (2006. 01)

W02009/062621 DE 2009. 05. 22

C08G 18/70 (2006. 01)

C09D 201/06 (2006. 01)

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

(56) 对比文件

地址 德国明斯特

CN 1890337 A, 2007. 01. 03, 权利要求 1、4、5、31, 说明书第 2 页第 5 行至第 4 页第 5 行, 第 24 页第 14-16 行.

专利权人 布莱兹巴斯卡尔大学

(72) 发明人 H·欣策-布吕宁 H-P·斯坦内

EP 1840113 A1, 2007. 10. 03, 权利要求 1 和 9, 说明书第 4-6, 15-17 段.

F·雷鲁 A-L·特罗蒂尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

审查员 宣建

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C09D 5/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

在薄层中调节出分离的相的确定形态的方法

(57) 摘要

本发明涉及在薄层中调节出分离的相的确定形态的方法, 其中将各向异性粒子 (T) 加入到用于制备所述层的涂层剂中, 所述涂层剂含有至少一种聚合物 (P1)、至少一种在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的聚合物 (P2) 和 / 或在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的交联剂 (V), 其中, 所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 具有至少一个在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 (a), 所述粒子的中值粒径 (D) < 1 μ m 并且中值粒径 (D) 与中值粒子厚度 (d) 之比 D/d > 50; 将所述涂层剂施加到基材和 / 或经预涂覆的基材上, 并随后将所述涂层剂固化。此外, 本发明还涉及用于制备耐石片划伤性的 OEM 层结构的用途。

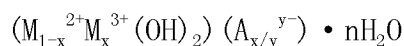
1. 在薄层中调节出分离的相的确定形态的方法,其特征在于,将阳离子型带电荷的无机粒子 AT 加入到用于制备所述层的涂层剂中,所述涂层剂含有至少一种聚合物 P1、至少一种在固态相中与所述聚合物 P1 不相容的聚合物 P2 和 / 或在固态相中与所述聚合物 P1 不相容的交联剂 V,其中,所述聚合物 P1 和 / 或 P2 具有至少一个在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 a,所述粒子的中值粒径 $D < 1 \mu\text{m}$ 并且中值粒径 D 与中值粒子厚度 d 之比 $D/d > 50$,

将所述涂层剂施加到基材和 / 或经预涂覆的基材上,并随后将所述涂层剂固化,以所述涂层剂形成的涂层在固化后具有 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的干膜厚度。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物 P1 的 Hildebrand 溶度参数 $\delta(P1)$ 与所述聚合物 P2 的 $\delta(P2)$ 和 / 或所述交联剂 V 的 $\delta(V)$ 的差的绝对值 $[\delta(P1) - \delta(P2)$ 和 / 或 $\delta(V)]$ 为至少 1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述阳离子型带电荷无机粒子 AT 在加入到所述涂层剂中时存在于水性悬浮液中。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述阳离子型带电荷无机粒子 AT 含有至少一种下述通式的混合氢氧化物:



其中, M^{2+} 表示二价阳离子, M^{3+} 表示三价阳离子, A 表示具有化合价 y 的阴离子, x 取 0.05 ~ 0.5 的值,所述 M^{2+} 为钙、锌和 / 或镁离子,和 / 或所述 M^{3+} 为铝离子。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述交联剂 V 具有至少两个可交联的官能团 b,在所述涂层剂固化时官能团 b 与官能团 a 反应,形成共价键。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,组分 P1、P2 和 V 中的至少一种相对于其他组分具有不同的亲水性。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述涂层剂具有水相,并且所述聚合物 P1 是可水分散的和 / 或所述聚合物 P2 是可水分散的和 / 或所述交联剂 V 是可水分散的。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述涂层剂含有 10 ~ 95 重量%的聚合物 P1 和 / 或 P2,以及 5 ~ 50 重量%的交联剂 V,在每种情况下都基于所述涂层剂的非挥发性成分计。

9. 由权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的方法制得的涂层剂的用途,用于制备 OEM 层结构中的至少一层。

10. 如权利要求 9 所述的用途,用于制备 OEM 层结构的二道底漆层。

11. 如权利要求 10 所述的用途,其特征在于,在所述 OEM 层结构的制备过程中,将所述二道底漆层固化,在其他步骤中施加底漆层,并且在中间脱挥之后,施加最终的透明漆层,最后将所述底漆层和透明漆层一起固化。

12. 如权利要求 11 所述的用途,其特征在于,在所述 OEM 层结构的制备过程中,施加所述二道底漆层并对其进行脱挥,在其他步骤中施加底漆层,并且在中间脱挥之后施加最终的透明漆层,最后将所述二道底漆层、所述底漆层以及所述透明漆层一起固化。

在薄层中调节出分离的相的确定形态的方法

[0001] 在金属基材上提供耐石片划伤性涂层在机动车制造领域中具有特别的意义。对二道底漆或耐石片划伤的底漆提出一系列要求。因此,固化后的二道底漆层应当带来高耐石片划伤性,尤其是针对多重冲击,并且同时带来对防腐涂漆,尤其是 KTL,以及对底漆的良好粘附性,在约 $20 \sim 35 \mu\text{m}$ 的层厚下带来良好的填充特性(遮盖基材的结构),以及在最后的透明漆层中带来良好的外观。而且,适当的涂层材料,尤其是出于生态原因,优选应具有低的有机溶剂水平,或者尽可能不含有有机溶剂。

[0002] 用于二道底漆的涂层剂是公知的,并且例如描述在 EP-A-0 788523 和 EP-A-1 192 200 中。在那些文献中描述了作为用于二道底漆的基料的可水稀释的聚氨酯,其应当确保耐石片划伤性,尤其是在相对低的层厚的情况下。但是,在进行石片划伤测试时,对于在 OEM 层结构(防腐层(尤其是 KTL)-二道底漆-底漆-透明漆)中的现有技术的二道底漆来说,尽管具有良好的耐石片划伤性,也就是相对少的破损数目,然而在漆层上经常出现损伤情形,在所述损伤情形中通过在 OEM 层结构以及随后在金属与 KTL 之间的界面处的层离现象中不受控制的裂纹扩展,不受保护的金属基材被暴露出来。

[0003] 由 WO-A-01/04050 已知用于具有良好的阻隔特性的水性涂层剂的无机阴离子或阳离子层状填料,用有机化合物将所述填料改性以扩展所述填料中的层间距,所述有机化合物具有至少两个离子基团,所述离子基团由至少 4 个原子隔开。作为阳离子填料可使用双层氢氧化物,如尤其是水滑石类型。WO-A-01/04050 中所描述的涂层剂被用于对气体和液体具有非常良好的阻隔性的涂层,其中所述填料不影响固化过程。未知的是将涂层剂用于改善 OEM 层结构在冲击负荷之后的损伤情形,尤其是用于减少暴露的基材表面。

[0004] 此外,从科学出版物中已知:可通过加入纳米粒子影响聚合物的相态。

[0005] 例如, N. Hasegawa 等 (Polym. Bull. 51(2003), 77-83) 和 R. Krishnamoorti 等 (J. Chem. Phys. 115(2001), 第 7166 页,以及同书第 7175 页) 已经报道,通过作为模板的层状硅酸盐粒子的存在控制嵌段共聚物的微相区结构的分布。G. He 等 (J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 44(2006), 2389) 对存在粒子的情况下的二元聚合物混合物的相行为,尤其是作为粒子数目、粒子尺寸和粒子表面与聚合物组分的亲和性的函数,建立了模型。K. Yurekli 等 (Macromolecules 36(2003), 7256) 研究了在由聚苯乙烯和聚乙基甲基醚所组成的模型体系中,具有不同纵横比的层状硅酸盐对旋节线分离行为的影响。

[0006] 在所有迄今为止所描述的体系中,就其分子量分布而言,都是具有确定的聚合物的二元体系。这样的模型聚合物只能通过高成本的合成而制备,并且由于它们的均质的初级结构(单体单元的顺序),不适于作为用于 OEM 层结构的涂层剂。

[0007] 由 WO-A-2005/052077 已知涂层剂,特别是用于制备二道底漆层的涂层剂,其含有成膜组分,所述成膜组分含有:具有官能团的基料树脂以及具有至少两个官能团的交联剂,所述涂层剂在施加以及随后的固化之后,在固化的涂层中形成双连续相的相态。这通过如下方式实现:在所述成膜组分中,除了用作基料树脂的聚氨酯组分之外,还使用可水分散的聚合物组分,所述聚合物组分与所述聚氨酯组分是不相容的。所述聚合物组分的不相容性,通过根据 Flory 和 Huggins 网格模型的相互作用参数 χ (Chi),以及通过所述聚合物组分的

Hildebrand 溶度参数 δ 的能与所述相互作用参数相关联的差加以描述。

[0008] WO-A-2005/052077 中所描述的涂层剂,作为 OEM 层结构中的二道底漆涂料,在固化后具有改善的损伤情形。但是,存在进一步提高二道底漆层的耐石片划伤性,特别是进一步改善损伤情形的需要。而且,根据 WO-A-2005/052077,在固化的涂层中获得分离的相的双连续形态,不是仅仅依赖于所述粘合剂的相互作用参数的热力学参数 χ (Chi)。Flory 和 Huggins 模型仅限于不具有特殊的相互作用(如氢键或离子引力或斥力)的聚合物(Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (New York), 1953)。在具有能形成氢键的 N-H 基团以及具有能形成离子的基团的聚氨酯的情况下,如用于配置可水稀释的油漆体系(参见,例如 EP-A-0 788 523 和 EP-A-1 192 200),可以预期存在这两种相互作用类型。众所周知的是,嵌段聚氨酯中的氢键会导致含硬质氨酯嵌段的微相区的形成(The Polyurethanes Book, Wiley, 2002-ISBN 0470850418)。G. Wilkes 和 A. Aneja (Polymer 44 (2003), 7221) 能够表明,采用嵌段的模型聚氨酯,即使是在不存在氢桥键的情况下,也能形成硬的微相区。

[0009] 同样已知的是,不相容聚合物的旋节线相分离是温度的函数。例如能进行旋节线相分离并且在室温下是不相容的聚合物混合物,在较高的温度下,可能是相容的,并且可形成均相结构(该体系表现出所谓的 UCST = 上临界溶解温度)或者相反(所述体系表现出 LCST = 下临界溶解温度)。WO-A-2005/052077 中所描述的二道底漆含有聚合物混合物,所述混合物的相行为仅仅采用 Flory 理论的热焓相互作用参数描述,是不够的;而且,它们被配制成能被表征为微米复合材料的着色油漆体系,即,在高的颜料/粘合剂(=聚合物混合物)之比的情况下,它们含有微米级的颜料粒子。获得的这种体系的薄膜的光学性质,使其不具备广泛的适用性,如用于效应底漆或透明漆中。此外,从 A. Balasz 和 V. Ginzburg 等的理论研究(J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 44 (2006), 2389 以及 J. Chem. Phys. 115 (2001), 3779) 可知,由于粒子的存在,依赖于其他物理参数(如与渗透有关的流体动力效应)的二元聚合物体系的旋节线相分离,或者可被阻碍(例如,固定的非中性粒子,即与一种聚合物组分具有亲和性的粒子,能构成运动的相界面的热力学阻挡物);或者可被加速(运动的非中性粒子被转移至与它们的粒子表面具有更高亲和性的相中)。WO-A-2005/052077 中的颜料(其以微米级存在,并且可被视作固定粒子),在所述微米复合材料中,仅仅在力学性能方面,还起着增强组分的作用,即,它们会导致硬度的增大,所述硬度的增大可通过,例如弹性模量的增大或者拉伸强度的增大而加以测量。这种在很多应用场合下是有利的性质,对耐石片划伤性的改善仅仅具有有限的益处,这是因为在射弹侵彻进入所述材料的情况下,由于抵抗性的提高(=所述材料的强度的提高)而导致的侵彻深度的降低,不是唯一重要的因素,其他因素为,在所述射弹侵彻的过程中,提高位移的材料韧性,即分散所引入的动能而不会导致过早产生裂纹、以及不受控制的裂纹扩展(会导致所述油漆材料的剥落(层离))的能力。例如, D. Gersappe (Phys. Rev. Lett. 89 (2002), 058301) 表明,当粒子能在与聚合物运动相当的时间尺度内,在聚合物基体中运动时,粒子能提高给定聚合物材料的韧性。B. Finnigan 等的研究(Macromolecules 38 (2005), 7386) 还表明,在由嵌段聚氨酯和片状硅酸盐所构成的纳米复合材料中,较大的固定粒子(具有大的纵横比的硅酸盐的类晶团聚体)以局部化的方式,使机械应力集中,从而导致在相邻基体中产生空穴,所述空穴会导致所述材料过早力学失效。

[0010] 因此,很明显,仅仅能非常困难地在薄层中调节出所述相态,并且依赖于多个参数,特别是当所述薄层被单独使用,或者作为层结构,特别是 OEM 层结构的一个构成部分时,在暴露于冲击时,必须具有改善的损伤情形。

[0011] 技术问题和解决方案

[0012] 鉴于所述现有技术,本发明的目的在于提供一种控制薄层中分离的相的形态的方法,所述薄层应当特别地适于 OEM 层结构。优选在本发明的方法中应当使用涂层剂,该涂层剂优选基于生态有利的水性涂层物质,所述涂层剂在固化后形成具有如下性质的耐石片划伤性的涂层:显著改善的损伤情形,特别是显著减少 OEM 层结构在金属和防腐涂层之间的界面处的层离现象,因而在暴露于冲击之后具有显著降低的暴露的基材表面积。

[0013] 令人惊讶的是,已经找到控制薄层中的分离的相的形态的方法,在该方法中将各向异性粒子 (T) 加入到涂层剂中,所述涂层剂含有至少一种聚合物 (P1)、至少一种在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的聚合物 (P2) 和 / 或在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的交联剂 (V),其中,所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 具有至少一个在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 (a),所述粒子的中值粒径 (D) $< 1 \mu m$ 并且中值粒径 (D) 与中值粒子厚度 (d) 之比 $D/d > 50$,将所述涂层剂施加到基材和 / 或经预涂覆的基材上,并随后将所述涂层剂固化。

[0014] 还找到了一种制备耐石片划伤性的 OEM 层结构的方法,所述 OEM 层结构是由直接施加到基材上的防腐涂层、二道底漆层、底漆和最终的透明漆所组成的,其中,至少一层是通过本发明的方法形成的。

[0015] 本发明的描述

[0016] 作为本发明的必要成分,用于本发明的方法的涂层剂含有至少一种聚合物 (P1),至少一种在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的聚合物 (P2) 和 / 或在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的交联剂 (V),其中,所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 具有至少一个能在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 (a),以及各向异性粒子 (T),所述粒子的中值粒径 (D) (在非圆形粒子的情况下,所述粒径对应于所述粒子的最长的面对角线) $< 1 \mu m$,所述粒子的中值粒径 (D) 与中值粒子厚度 (d) 之比 $D/d > 50$ 。

[0017] 在固态相中,所述聚合物 (P1) 与聚合物 (P2) 和 / 或与交联剂 (V) 不相容,也就是 (P1) 在热力学平衡中与 (P2) 和 / 或与 (V) 在固态混合物中形成相界面。

[0018] 根据用于描述两种聚合物之间的相容性的 Hildebrand 方法,相互作用参数 χ (chi),可通过聚合物组分的内聚能密度或溶度参数 δ 之差加以描述,所述差可由蒸发焓与混合物组分的摩尔体积的商导出。这种溶度参数 δ 仅仅考虑了所述聚合物型混合组分之间的焓的相互作用,组分 (P1) 和 (P2) 或者 (P1) 和 (V) 的二元聚合物混合物的相分离的优选的临界值,可被定义为聚合物 (P1) 的 Hildebrand 溶度参数 δ (P1) 与聚合物 (P2) 的 δ (P2) 和 / 或交联剂 (V) 的 δ (V) 的差的绝对值 [δ (P1) - δ (P2) 和 / 或 δ (V)] 至少为 1,优选至少为 1.5,特别优选至少为 2 (也可参见 WO-A-2005/052077)。

[0019] 原则上,适当的聚合物 (P1) 和 (P2) 为所有不相容的聚合物。所述聚合物优选选自如下组:聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚环氧化物和 / 或聚丙烯酸酯,其中特别优选的是聚氨酯和 / 或聚酯。所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 具有至少一个能在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 (a)。

[0020] 所述官能团 (a) 的反应可由辐射和 / 或热引发。

[0021] 通过辐射反应的基团 (a) 通常为如下基团 : 所述基团能通过用光化辐射辐照而变得具有反应性, 并且优选能够与它们这一类的其他活化基团一起, 参与到形成共价键的反应中, 这些反应按照自由基和 / 或离子机理进行。适当的基团的例子为 C-H 单键, C-C、C-O、C-N、C-P 或 C-S i 单键或双键, 其中优选为 C-C 双键。在本发明的一个具体实施方案中, 所述可通过辐射交联的基团 (a) 优选与它们自身发生反应。

[0022] 在本发明的优选的具体实施方案中, 官能团 (a) 的交联是热引发的, 其中所述基团 (a) 与它们自身, 即与其他基团 (a) 反应, 和 / 或优选地, 与互补官能团 (b) 反应。所述官能团 (a) 以及互补官能团 (b) 的选择应一方面取决于它们不应当参与任何不期望的反应, 尤其是, 不能在所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 的制备过程中、以及在所述涂层剂的制备、储存和施加过程中, 过早交联 ; 另一方面取决于交联反应应在何种温度范围之内发生。

[0023] 示例性地提及如下与它们自身反应的基团 (a) : 羟甲基、羟甲基醚基、N- 烷氧基甲基氨基, 和尤其是烷氧基甲基硅烷基。

[0024] 示例性地提及如下本发明优选的由基团 (a) 和互补官能团 (b) 组成的配对 : 羟基 (a) 与作为官能团 (b) 的酸基、酸酐基、氨基甲酸酯基、未醚化的或醚化的羟甲基和 / 或任选地封闭的异氰酸酯基 ; 氨基 (a) 与作为官能团 (b) 的酸基、酸酐基、环氧基和 / 或异氰酸酯基 ; 环氧基 (a) 与作为官能团 (b) 的酸基和 / 或氨基 ; 以及巯基 (a) 与作为官能团 (b) 的酸基、酸酐基、氨基甲酸酯基和 / 或异氰酸酯基。在本发明的一个特别优选的具体实施方案中, 所述互补官能团 (b) 是交联剂 (V) 的构成部分, 这将在后文加以描述。

[0025] 尤其是羟基、氨基和 / 或环氧基作为基团 (a) 是优选的。作为基团 (a), 特别优选的是羟基, 在这种情况下, 所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 的 OH 值, 根据 DIN EN ISO 4629, 优选为 10 ~ 200, 特别优选为 15 ~ 150。

[0026] 以本领域技术人员公知的方式, 通过引入适当的分子构成部分, 将所述官能团 (a) 引入聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 中。

[0027] 在本发明的一个优选的具体实施方案中, 所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2), 优选地为 (P1) 和 (P2), 是可水分散的聚合物 (WP1) 和 (WP2), 并且特别地选自如下组 : 可水分散的聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚环氧化物和聚丙烯酸酯, 可水分散的聚氨酯和 / 或聚酯是特别优选的。

[0028] 在本发明的意义中“可水分散的”是指所述聚合物 (WP1) 和 / 或 (WP2) 在水相中形成中值粒径优选 < 500, 特别优选 < 200, 尤其优选 < 100nm 的聚集体, 或者以分子分散的方式溶解。由聚合物 (WP1) 和 / 或 (WP2) 组成的聚集体的所述尺寸, 可通过公知的方式, 通过在所述聚合物 (WP1) 和 / 或 (WP2) 上引入亲水性基团而获得。所述可水分散的聚合物 (WP1) 和 / 或 (WP2) 优选具有 1000 ~ 100 000 道尔顿, 特别优选地 1500 ~ 50 000 道尔顿的重均分子量 M_w (可由凝胶渗透色谱法测定, 采用聚苯乙烯作为标样)。

[0029] 优选的可水分散的聚氨酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 可由例如, DE-A-35 45618 或 DE-A-40 05 961 中所述种类的构成部分制备。引入所述聚氨酯分子中的基团, 优选地为能形成阴离子的基团, 这些基团在中和之后, 能确保所述聚氨酯树脂稳定地分散在水中。能形成阴离子的适当的基团优选为羧基、磺酸基和膦酸基, 特别优选地为羧基。所述可水分散的聚氨酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 的酸值, 根据 DIN EN ISO 3682, 优选为 10 ~ 80mg KOH/g, 特别

优选地为 20 ~ 60mg KOH/g。所述能形成阴离子的基团优选采用氨、胺和 / 或氨基醇中和, 如二乙胺和三乙胺, 二甲基氨基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉和 / 或 N- 烷基吗啉。作为官能团 (a), 优选采用羟基, 在这种情况下, 所述可水分散的聚氨酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 的 OH 值, 根据 DIN EN ISO 4629, 优选为 10 ~ 200, 特别优选为 15 ~ 150。

[0030] 特别优选的可水分散的聚氨酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 是由羟基官能的聚酯前体制备的, 所述前体优选与如下化合物反应, 从而获得所述聚氨酯: 二异氰酸根合化合物的混合物, 所述二异氰酸根合化合物优选为六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、TMXDI、4, 4' - 亚甲基双 (环己基异氰酸酯)、4, 4' - 亚甲基双 (苯基异氰酸酯)、1, 3- 双 (1- 异氰酸酯根合 -1- 甲基乙基) 苯; 以及能形成阴离子的化合物, 特别地为 2, 2- 双 (羟甲基) 丙酸。任选地, 由于部分采用了多元醇, 优选为三元醇, 特别优选为 1, 1, 1- 三 (羟甲基) 丙烷, 其用量为 0 ~ 40, 优选为 0 ~ 30mol%, 相对于所采用的羟基的当量, 所述聚氨酯可为支链结构的形式。所述羟基官能的聚酯前体优选由二元醇与二元羧酸制备, 其已在, 例如 DE-A-36 36 368 或者 DE-A-40 05 961 中加以描述了。特别优选地采用芳族和 / 或脂肪族二元羧酸以及脂肪族二元醇的混合物, 在这种情况下, 10 ~ 90mol%, 优选为 20 ~ 80mol%, 基于所述二元羧酸和 / 或二元醇混合物, 是由具有至少一个脂肪族侧基的二元羧酸和 / 或二元醇所构成的, 所述侧基具有至少 6 个碳原子。所述聚氨酯的可水分散性是通过如下方法获得的: 优选用胺, 特别优选地用二乙醇胺, 将所述能形成阴离子的基团中和, 优选中和度为 80 ~ 100%, 基于可中和的基团的总量。

[0031] 所述优选的可水分散的聚酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 可由, 例如 DE-A-3636 368 或 DE-A-40 05 961 中所述种类的构成部分制备。被引入所述聚酯分子中的基团, 优选为能形成阴离子的基团, 这些基团在中和之后, 能确保所述聚酯树脂稳定地分散在水中。能形成阴离子的适当的基团优选为羧基、磺酸基和膦酸基, 特别优选地为羧基。所述聚酯树脂的酸值, 根据 DIN EN ISO 3682, 优选为 10 ~ 100mg KOH/g, 特别优选地为 20 ~ 80mg KOH/g。所述能形成阴离子的基团同样优选采用氨、胺和 / 或氨基醇中和, 如二乙胺和三乙胺、二甲基氨基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉和 / 或 N- 烷基吗啉。作为官能团 (a), 优选采用羟基, 在这种情况下, 所述可水分散的聚酯的 OH 值, 根据 DIN EN ISO 4629, 优选为 10 ~ 200, 特别优选为 20 ~ 150。

[0032] 特别优选的可水分散的聚酯 (WP1) 和 / 或 (WP2) 可由羟基官能的聚酯前体制备, 所述前体是由芳族和脂肪族二元羧酸的混合物、脂肪族二元醇和多元醇 (优选为三元醇, 优选为 1, 1, 1- 三 (羟甲基) 丙烷) 的混合物构成。所述多元醇优选以过量的化学计量比使用, 从而使得所述聚酯前体优选具有小于 1 的酸值, 以及 100 ~ 500 的羟值。分子量优选为 300 ~ 1000。所述可水分散的聚酯是通过如下方法获得的: 用能形成阴离子的化合物, 特别地为 1, 2, 4- 苯三酸酐, 将所述聚酯前体酯化。所述聚酯的可水分散性优选通过如下方法获得: 优选用胺, 特别优选用二乙醇胺, 将所述能形成阴离子的基团中和, 优选中和度为 80 ~ 100%, 基于可中和的基团的总量。

[0033] 在本发明的涂层剂中, 所述聚合物 (P1) 和 (P2) 优选以 10 ~ 95 重量%, 优选为 20 ~ 80 重量% 的分数存在, 基于所述涂层剂的非挥发份。

[0034] 用于本发明的优选的具体实施方案中的交联剂 (V) 具有至少两个可交联的官能团 (b), 在所述涂层剂固化时, 所述官能团 (b) 作为互补官能团与所述聚合物 (P1) 和 (P2)

或者 (WP1) 和 / 或 (WP2) 和 / 或基料的其他组分的官能团 (a) 反应形成共价键。所述官能团 (b) 可由辐射和 / 或热引发反应。优选为可热交联的基团 (b)。

[0035] 在所述交联剂 (V) 中, 优选为能与选自羟基、氨基和 / 或环氧基的组的所述优选的官能团 (a) 反应的可热交联的基团 (b)。特别优选的互补基团 (b) 选自如下组: 羧基、任选地封闭的多异氰酸酯基、氨基甲酸酯基和 / 或羟甲基, 所述羟甲基任选地全部或部分用醇醚化。

[0036] 在所述交联剂 (V) 中, 非常特别优选地为能与作为官能团 (a) 的特别优选的羟基反应的互补官能团 (b), 其中 (b) 优选选自如下组: 任选地封闭的多异氰酸酯基和 / 或羟甲基, 如果期望的话, 所述羟甲基全部或部分用醇醚化。

[0037] 在所述涂层剂中, 所述交联剂 (V) 优选以 5 ~ 60 重量%, 优选为 10 ~ 50 重量% 的分数存在, 基于所述涂层剂的非挥发份计。

[0038] 在本发明的一个优选的具体实施方案中, 所述交联剂 V 选自可水分散的交联剂 (WV) 的组。为了制备这种可水分散的交联剂 (WV), 优选将上述能形成阴离子的基团引入到所述交联剂分子中, 在它们被中和之后, 能确保所述交联剂 (WV) 稳定分散在水中。能形成阴离子的适当的基团优选为羧基、磺酸基和膦酸基, 特别优选地为羧基。为了中和所述能形成阴离子的基团, 同样优选地以所述所述的用量, 采用上文所述的氨、胺和 / 或氨基醇。

[0039] 适于作为优选的交联剂 (V) 的多异氰酸酯以及适当的封闭剂的例子, 已在例如 EP-A-1 192 200 中描述, 其中所述封闭剂尤其具有如下功能: 防止在施加之前和施加过程中异氰酸酯基与聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 或者 (WP1) 和 / 或 (WP2) 的反应性基团 (a) 以及与其他反应性基团和与所述涂层剂中的水的不期望的反应。如此选择所述封闭剂, 使得封闭的异氰酸酯基团在所述涂层剂发生热交联的温度范围内, 尤其是在 120 ~ 180°C 的温度范围内才再次解封闭并且参与与所述官能团 (a) 的交联反应。

[0040] 作为交联剂 (V), 特别优选的多异氰酸酯选自可水分散的多异氰酸酯 (WV) 的组, 其可通过将如下物质反应而获得: 多异氰酸酯, 优选为六亚甲基二异氰酸酯或由异佛尔酮二异氰酸酯三聚形成的异氰脲酸酯; 能形成阴离子的化合物, 优选为 2,2-双(羟甲基)丙酸; 以及所述封闭剂, 优选为 3,5-二甲基吡唑、二乙基丙二酸酯或者脲, 特别优选地为丁酮脲。所述多异氰酸酯(优选为三聚的二异氰酸酯)与能形成阴离子的化合物(优选为 2,2-双(羟甲基)丙酸)的摩尔比, 优选为 1 : 1 ~ 2 : 1, 特别优选为 1.1 : 1 ~ 1.5 : 1。

[0041] 适于用作优选的交联剂 (V) 的、含有羟甲基的组分的例子, 尤其是可水分散的氨基塑料树脂 (WV), 其种类已描述在, 例如 EP-A-1 192 200 中。优选采用氨基塑料树脂, 尤其是蜜胺-甲醛树脂, 其能在 100 ~ 180°C, 优选地为 120 ~ 160°C 的温度范围内, 与所述官能团 (a), 特别优选地与羟基反应。作为交联剂 (V) 或 (WV), 特别优选的氨基塑料树脂选自六甲氧基甲基蜜胺-甲醛树脂的组。

[0042] 在本发明的一个非常特别优选的具体实施方案中, 所采用的交联剂 (V) 和 / 或 (WV) 是上述封闭的多异氰酸酯与上述氨基树脂的混合物。所述封闭的多异氰酸酯与氨基树脂的混合比优选为 4 : 1 ~ 1 : 4, 特别优选地为 3 : 1 ~ 1 : 3 (所述两种组分非挥发性成分的比)。

[0043] 在用于本发明方法的涂层剂中, 优选 0.1 ~ 30 重量%, 特别优选 0.5 ~ 25 重量%, 非常特别优选为 1 ~ 20 重量% 的各向异性的粒子 (T), 基于所述涂层剂的非挥发份, 所述

粒子的中值粒径 (D), 在非圆形粒子的情况下, 为对应于所述粒子的最长面对角线的粒子直径, $D < 1 \mu\text{m}$, 所述粒子的中值粒径 (D) 与中值粒子厚度 (d) 的比值 $D/d > 50$, 优选地 $D/d > 100$, 特别优选地 $D/d > 200$ 。所述中值粒径可通过对 TEM(透射电子显微镜) 照片进行评估而加以测定; 而所述粒子厚度 (d) 以实验方式通过 X-射线结构分析, 借助在单个片状粒子上的 AFM(原子力显微镜) 的轮廓测量以及以分子结构的知识通过计算测定。所述各向异性粒子 (T) 的中值粒径 (D) 优选为 $50 \sim 800\text{nm}$, 特别优选为 $100 \sim 500\text{nm}$; 所述粒子厚度 (d) 优选为 $0.1 \sim 1.0\text{nm}$, 特别优选为 $0.15 \sim 0.75\text{nm}$ 。

[0044] 为了控制所述相态所需的粒子的数目和迁移性可采用上述粒子进行调节, 视如下情况而定: 是否所述粒子以分散在所述基体中的单个粒子的形式 (离层状态); 以单个分散的叠层形式, 其中单个粒子以面平行的方式分布, 在所述单个粒子之间含有聚合物型基体材料 (插层状态); 或者以单独分散的单个粒子的叠层聚集体的方式分布到所述有机基体中。

[0045] 在本发明的一个优选的具体实施方案中, 所述各向异性粒子 (T) 至少部分地由无机粒子 (AT) 组成。在本发明的另一个优选的具体实施方案中, 所述各向异性粒子 (T) 是带电荷的。

[0046] 通常给出由 X-射线衍射测定的所述带电荷的无机粒子之间的层间距。所述层间距是粒子的层厚 (d) 与两个这样的粒子之间的间距之和。后一间距取决于如下因素: 存在于所述粒子中的、能中和所述粒子的电荷载体的反离子的性质, 以及具有膨润效果的电中性分子 (如水或有机溶剂) 的存在与否。因此可以得知, 例如, 蒙脱土的层间距为 $0.97 \sim 1.5\text{nm}$, 其是在环境条件下通常为天然存在的水的含量的函数 (J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 1255)。

[0047] 在本发明的一个具体实施方案中, 所述优选的带电荷的无机粒子 (AT) 可按照本来就公知的方法制备: 将层状矿物质中天然存在的或者合成带来的反离子置换为无机和 / 或有机反离子 (GI)。为此, 例如将所述带电荷的无机粒子 (AT) 悬浮在适当的液体介质中, 所述液体介质能使各层之间的间隙膨润, 并且在所述介质中, 所述无机和 / 或有机反离子 (GI) 是以溶解的形式存在, 并再次分离 (Langmuir 21 (2005), 8675)。

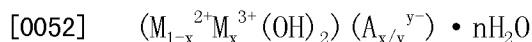
[0048] 在发生离子交换时, 优选为大于 $15\text{mol}\%$, 特别优选为大于 $30\text{mol}\%$ 的合成带来的反离子, 被所述无机和 / 或有机反离子 (GI) 置换。取决于所述反离子 (GI) 的尺寸和空间取向, 层结构通常是被扩宽的, 其中带电荷的层之间的距离优选被扩宽至少 0.2nm , 特别优选为至少 0.5nm 。

[0049] 用于至少部分平衡所述电荷, 以及扩宽所述无机粒子 (AT) 的层间距的所述无机和 / 或有机反离子 (GI) 具有如下结构: 起着电荷载体作用, 优选为阳离子和 / 或阴离子基团, 例如, 在有机反离子 (GI) 的情况下, 作为阳离子, 优选为烷基取代的铈和 / 或镧离子, 优选地, 在根据本发明制备的涂层固化时, 其不使所述涂层产生任何褪色; 以及在有机反离子 (GI) 的情况下, 作为阴离子, 优选为有机羧酸、磺酸和 / 或磷酸的阴离子。在无机反离子 (GI) 的情况下, 能起到电荷载体作用的阳离子优选为碱金属和碱土金属离子, 作为阴离子优选为无机酸的阴离子, 它们同样在本发明制备的涂层固化时优选不使所述涂层产生任何褪色现象。

[0050] 适于制备所述无机粒子 (AT) 的物质的例子包括粘土矿物质, 如尤其是为天然的

蒙脱石类,如蒙脱土、皂石、锂蒙脱石、含氟锂蒙脱石、贝得石、绿脱石、蛭石、多水高岭土和脆银矿;或者合成的蒙脱石类,如 Laponite 或 SOMASIF(由 CO-OP Chemical Co., Japan 获得的合成氟化的片状硅酸盐)。上述矿物质具有负的表面电荷,其由带正电荷的无机和/或有机反离子(GI)平衡。

[0051] 在本发明的意义中特别优选的是阳离子型带电荷的无机粒子(AT),如尤其是下式的混合氢氧化物:



[0053] 其中, M^{2+} 表示二价阳离子, M^{3+} 表示三价阳离子,(A)表示具有化合价 y 的阴离子,x 取 0.05 ~ 0.5 的值。

[0054] 特别优选的二价阳离子 M^{2+} 为钙、锌和/或镁离子,和/或特别优选的三价阳离子 M^{3+} 是铝离子,特别优选的阴离子(A)是磷酸根离子、硫酸根离子和/或碳酸根离子,因为这些离子最大程度上确保在本发明的涂料固化时,不会出现色调的变化。所述混合氧化物的合成是公知的(E. Kanazaki, Preparation of Layered Double Hydroxides in Interface Science and Technology, 第1卷,第12章,第345页-Elsevier, 2004, ISBN 0-12-088439-9)。所述合成通常由处于水相中的阳离子的盐的混合物在确定的、保持恒定的碱性 pH 值下进行。获得混合氢氧化物,其含有作为插入到间隙中的无机反离子的所述金属盐的阴离子。当所述合成在二氧化碳的存在下进行,产物通常是具有插层的碳酸根离子的混合氢氧化物。如果所述合成是在不存在二氧化碳或碳酸盐,而是在存在有机阴离子或它们的酸前体的情况下进行的,产物通常是具有插入层间隙的有机阴离子的混合氢氧化物(共沉淀法或模板法)。用于制备所述混合氢氧化物的一个可选择的合成路径是将金属醇盐,在所期望的、待插入的阴离子的存在下,进行水解(US-A-6, 514, 473)。

[0055] 在本发明的另一个具体实施方案中,能通过在混合氢氧化物中,与插入的碳酸根离子进行离子交换的方法,引入作为反离子(GI)的、待插入的所述无机和/或有机阴离子。这可通过,例如,如下方法完成,特别是当制备水滑石和水铝钙石时:将经煅烧的无定形混合氧化物,在所期望的待插入的阴离子的存在下再水合。将含有插入的碳酸根离子的混合氢氧化物,在 $< 800^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧,能得到无定形的混合氧化物,同时获得层状结构。

[0056] 可选择地,所述离子交换可在水性或醇水性介质中,在待插入的有机阴离子的酸性前体的存在下进行。在这种情况下,视待插入的、作为反离子(GI)的无机和/或有机阴离子的前体的酸强度而定,需要用稀释的无机酸处理,以便除去所述碳酸根离子。

[0057] 在本发明的一个具体实施方案中被用作反离子(GI)的、用于至少部分平衡所述电荷,以及用于扩大上述混合氢氧化物的层间距的有机阴离子优选为带有单电荷的。所采用的电荷载体优选为阴离子基团(AG),特别优选为羧酸、磺酸和/或膦酸的阴离子。

[0058] 在本发明的另一个优选的具体实施方案中,作为反离子(GI)的所述有机阴离子(OA)还具有官能团(c),在所述涂层剂固化时,所述官能团(c)与基料BM的官能团(a)反应和/或与所述交联剂的官能团(b)反应,从而形成共价键。所述官能团(c)可为可辐射固化的和/或可热固化的。优选为上文的基团(a)和(b)的描述段落中所述种类的可热固化的基团(c)。特别优选地,所述官能团(c)选自如下组:羟基、环氧基和/或氨基。

[0059] 所述官能团(c)优选通过间隔基(SP),与作为反离子(GI)的有机阴离子的阴离子基团隔开,(SP)选自如下组:未取代的和取代的脂肪族和/或脂环族基团,如果期望的话,

用杂原子,如氮、氧和 / 或硫对其进行改性,并且其具有总数为 3 ~ 30 个的碳原子,优选为 4 ~ 20 个碳原子,特别优选为 5 ~ 15 个碳原子;未取代的和取代的芳基,如果期望的话,用杂原子,如氮、氧和 / 或硫对其进行改性,并且其具有总数为 3 ~ 20 个的碳原子,优选为 4 ~ 18 个碳原子,特别优选为 5 ~ 15 个碳原子;和 / 或上述脂环族和芳族基团的亚结构,所述亚结构在官能团 (c) 和阴离子基团 (AG) 之间尤其是含有至少 3 个碳原子和 / 或杂原子。

[0060] 特别优选地,作为反离子 (GI) 的所述有机阴离子的间隔基 (SP) 是未取代的或取代的苯基或环己基,其具有位于所述阴离子基团 (AG) 的间位或对位的官能团 (c)。在这种情况下,特别地,采用羟基和 / 或氨基作为官能团 (c),采用羧酸根和 / 或磺酸根基团作为阴离子基团 (AG)。

[0061] 作为反离子 (GI) 的非常特别优选的有机阴离子是间 - 或对 - 氨基苯磺酸根、间 - 或对 - 羟基苯磺酸根、间 - 或对 - 氨基苯甲酸根和 / 或间 - 或对羟基苯甲酸根。

[0062] 在上述内容中,在它们的合成过程中获得的优选含有作为阴离子 (A) 的碳酸根的、特别优选的混合氢氧化物的离子交换,优选大于 15mol%,特别优选为大于 30mol% 的阴离子 (A) 被作为反离子 (GI) 的有机阴离子所替代。

[0063] 带正电荷的无机粒子 (AT) 的改性,优选在加入到本发明的涂层剂之前,在独立的处理步骤中进行,该处理步骤特别优选在水性介质中进行。用所述有机反离子改性的所述带电无机粒子 (AT) 优选在一个合成步骤中制备。这样所制备的粒子仅仅具有非常淡的固有颜色,优选是无色的。

[0064] 用作为反离子 (GI) 的无机阴离子改性的所述优选的带正电荷的粒子,可在一个合成步骤中,尤其是由所述阳离子的金属盐、以及所述有机离子制备。在这种情况下,优选地,将二价阳离子 M^{2+} 和三价阳离子 M^{3+} 的盐的水混合物加入到作为反离子 (GI) 的所述有机阴离子的碱性水溶液中,直至获得所期望的化学计量比。所述添加优选在如下条件下进行:在不含 CO_2 的气氛下,例如在氮气下,在 10 ~ 100°C,特别优选地为在室温下进行搅拌,优选通过加入碱性氢氧化物,特别优选地为 NaOH,将水性反应混合物的 pH 值保持在 8 ~ 12,优选为 9 ~ 11。在加入所述金属盐的水混合物之后,将得到的悬浮液在上述温度下陈化 0.1 ~ 10 天,优选为 3 ~ 24 小时,将得到的沉淀物分离,优选通过离心分离,并用去离子水反复洗涤分离的沉淀物。然后,由提纯的沉淀物,获得用作为反离子 (GI) 的所述有机阴离子改性的带正电荷的粒子 (AT) 的悬浮液,其固含量为 5 ~ 50 重量%,优选为 10 ~ 40 重量%。

[0065] 得到的层状双氢氧化物的结晶度取决于所选择的合成参数、所采用的阳离子的性质、 M^{2+}/M^{3+} 阳离子的比例、以及所采用的阴离子的性质和用量,并且应当取尽可能大的数值。

[0066] 所述混合氢氧化物相的结晶度可被表示为由相应的 X- 射线衍射曲线的分析所获得的相干散射相区的计算尺寸,例如,在 MgAl 水滑石的情况下为 [003] 和 [110] 晶面反射。因此,例如 Eliseev 等 (Doklady Chemistry 387 (2002), 777) 表明了热陈化对所研究的 MgAl 水滑石的相区尺寸的生长的影响,并且通过将现有的四配位铝逐步加入到以八配位铝形式存在的混合氢氧化物层中,对其进行了解释,用 ^{27}Al -NMR 谱中的相应的信号的相对强度加以表示。

[0067] 在本发明的制备所述涂层剂的方法中,原则上,所述各向异性粒子 (T) 或者上述带正电荷的无机粒子 (AT) 的悬浮液,可在任意阶段加入,也就是在所述涂层剂的其他组分加

入之前、期间和 / 或之后加入。

[0068] 除了上述本发明主要的组分之外,用于本发明的方法中的所述涂层剂还可以以最高为 40 重量%,优选最高 30 重量%,特别优选为最高 20 重量%的比例,基于所述涂层剂的非挥发性成分,含有其他任意的可水分散的粘合剂。

[0069] 此外,用于本发明方法的涂层剂可以有效量含有对于涂漆常规的添加剂。例如常规且公知的量的赋予颜色和赋予效果的颜料可以为涂层剂成分。所述颜料可以由有机或无机化合物组成并且示例性地在 EP-A-1 192 200 中列举。其它的可使用的添加剂为例如 UV-吸收剂、自由基捕集剂、滑动添加剂、聚合抑制剂、消泡剂、乳化剂、润湿剂、流平剂、成膜助剂、流变调节添加剂以及优选用于官能团 a、b 和 / 或 c 的反应的催化剂、和用于官能团 a、b 和 / 或 c 的额外的交联剂。合适的漆料添加剂的其它例子例如在 Johan Bieleman 的教科书“漆料添加剂”,Verlag Wiley-VCH,Weinheim,New York,1998 中描述。

[0070] 前述的添加剂优选以基于所述涂层剂的非挥发性成分计直至 40 重量%,优选直至 30 重量%和特别优选直至 20 重量%的比例含有于本发明的涂层剂中。

[0071] 优选以如下方式制备用于本发明方法的、优选的水性涂层剂:首先将除了各向异性粒子 (T) 和优选所使用的交联剂 (V) 或者 (WV) 的氨基塑料组分之外的所述涂层剂的所有成分混合。在搅拌下向所产生的混合物中加入根据上述方法制得的用有机反离子 (OG) 改性的带电荷的无机粒子 (AT) 的悬浮液,直至所述悬浮液完全溶解,这通过光学方法,尤其是通过视觉观察而加以监控。

[0072] 所得到的混合物优选在 10 ~ 50℃ 的温度下在 2 至 30 分钟,优选 5 至 20 分钟期间内,优选在室温下,在搅拌下用超声波处理,其中在特别优选的具体实施方式中将超声波源的尖端浸入到所述混合物中。在超声波处理期间,可将所述混合物的温度升高 10 至 60K。将这样获得的分散体优选在搅拌下在室温下陈化 12 小时。此后,在搅拌下添加交联剂 (V) 或者 (WV) 并且用水将该分散体优选调节固含量为 15 至 50 重量%,优选 20 至 40 重量%。

[0073] 本发明提供了一种在薄层中调节出分离的相的确定形态的方法,其中,将各向异性粒子 (T) 加入到用于制备所述层的涂层剂中,所述涂层剂含有至少一种聚合物 (P1)、至少一种在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的聚合物 (P2) 和 / 或在固态相中与所述聚合物 (P1) 不相容的交联剂 (V),其中,所述聚合物 (P1) 和 / 或 (P2) 具有至少一个在所述涂层剂的固化过程中反应形成共价键的官能团 (a),所述粒子的中值粒径 (D) < 1 μm 并且中值粒径 (D) 与中值粒子厚度 (d) 之比 $D/d > 50$,将所述涂层剂施加到基材和 / 或经预涂覆的基材上,并随后将所述涂层剂固化。

[0074] 为了控制所述薄层中的分离的相的形态,优选地,所述各向异性粒子 (T) 对所述不相容的聚合物 (P1)、(P2) 和 / 或交联剂 (V) 的亲和性是不同的。在本发明的一个特别优选的具体实施方案中,选自 (P1)、(P2) 和 (V) 的组中的至少一种组分,与其他组分相比,在亲水性方面存在差异,这种差异优选是通过对上述聚合物 (P1) 或 (WP1)、(P2) 或 (WP2)、以及交联剂 (V) 或 (WV) 的单元进行适当的选择而实现的。在本发明的一个非常特别优选的具体实施方案中,设定所述聚合物 (P1) 或 (WP1) 具有比聚合物 (P2) 或 (WP2) 和 / 或交联剂 (V) 或 (WV) 更高水平的疏水性,特别优选的聚合物 (P1) 或 (WP1) 为聚氨酯,特别优选的聚合物 (P2) 或 (WP2) 为聚酯,特别优选的交联剂 (V) 或 (VW) 为多异氰酸酯和 / 或氨基树脂。取决于它们的表面性质,所述各向异性粒子 (T) 聚集在更亲水的相中,或者聚集在更疏

水的相中。

[0075] 所述各向异性粒子 (T) 的表面性质优选通过所述各向异性粒子 (T) 的离子交换容量和 / 或通过选择上文所述的优选带电荷的各向异性粒子 (T) 中的反离子 (GI) 而加以控制。所述离子交换容量,例如在所述优选的混合氢氧化物中,是通过二价与三价阳离子的比例加以调节的,其优选为 1 : 1 ~ 4 : 1。

[0076] 此外,小的,优选为具有高电荷密度的无机反离子 (GI),特别优选地为采用铵、碱金属或碱土金属离子作为阳离子,特别优选地为采用磷酸根离子,硫酸根离子或碳酸根离子作为阴离子,能形成所述优选的无机各向异性粒子 (AT) 的亲水表面,从而使其对更亲水的相具有更高的亲和性。相对较大的,优选为具有相当低的电荷密度的有机反离子 (GI),特别优选地为采用四烷基铵离子、四烷基铯离子或四烷基磷离子作为阳离子,特别优选地为采用羧酸、磺酸和 / 或膦酸的有机阴离子,特别是上文所述的被用于将所述特别优选的带正电荷的无机各向异性粒子 (AT) 改性的有机反离子,通常能形成疏水表面,从而使其对更疏水的相具有更高的亲和性。

[0077] 由于对所述更亲水的组分 (优选由所述聚合物 (P2) 或 (WP2) 和 / 或所述交联剂 (V) 或者 (WV) 形成) 与更疏水的组分 (优选由所述聚合物 (P1) 或 (WP1) 形成) 的混合比进行适当的选择,以及由于对具有亲水或疏水表面的各向异性粒子 (T) 进行适当的选择,能在薄层中得到分散的结构、双连续结构或在宏观上分层成两个涂层的结构。在本发明的一个优选的具体实施方案中,选择亲水组分与疏水组分的混合比为 10 : 1 ~ 0.2 : 1,特别优选为 6 : 1 ~ 1 : 1。在将带电荷的粒子,优选为带正电荷的无机各向异性粒子 (AT),特别优选为上文所述的分子式的混合氢氧化物,与具有高电荷密度的、作为反离子 (GI) 的阴离子 (特别是碳酸根离子) 组合,一起加入的情况下,其结果是,在所述涂层剂固化后,得到双连续结构或者宏观上分层成两个涂层的结构;而在将带正电荷的无机各向异性粒子 (AT),特别优选为上述分子式的混合氢氧化物,与具有相对低电荷密度的、作为反离子 (GI) 的阴离子 (特别是邻 - 或对 - 氨基苯磺酸根、邻 - 或对 - 羟基苯磺酸根、邻 - 或对 - 氨基苯甲酸根和 / 或邻 - 或对羟基苯甲酸根) 加以组合的情况下,其结果是得到分散或双连续的结构。

[0078] 以这种方式得到的所有结构的共同特征是,与所述现有技术相比,它们都具有显著改善的损伤情形,特别是在减少所述层的层离、以及暴露于冲击之后的完全侵蚀层的比例方面。

[0079] 本发明的涂层剂优选以这样的湿膜厚度施加,使得在固化后,在最终的涂层中得到 1 ~ 100 μm ,优选为 5 ~ 75 μm ,特别优选为 10 ~ 60 μm ,特别地为 15 ~ 50 μm 的干膜厚度。

[0080] 在本发明的方法中,所述涂层剂的施加可通过常规的施加方法进行,例如喷涂、刀涂、刷涂、浇涂、蘸涂或辊涂。优选采用喷涂施加法,如压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋转喷涂以及静电喷涂施加法 (ESTA)。施加通常在不超过约 70 ~ 80°C 的温度下进行,从而能获得适当的施加粘度,而不会在短暂产生影响的热处理中出现所述涂层剂及其任选地待再加工的喷溅性的变化或破坏。

[0081] 按照本发明的方法施加的、含有具有可辐射交联基团的涂层剂的层的辐射固化,是采用光化辐射,尤其是采用 UV 辐射,优选在惰性气氛中进行的,例如,如 WO-A-03/016413

所述。

[0082] 按照本发明的方法施加的、含有具有可热交联基团的所述优选的涂层剂的层的优选的热固化,是通过公知的方法进行的,如通过在强制通风烘箱中加热,或者采用红外灯进行照射。有利地,所述热固化是在 100 ~ 180℃,优选为 120 ~ 160℃ 的温度下进行的,时间为 1 分钟 ~ 2 小时,优选为 2 分钟 ~ 1 小时,特别优选为 3 ~ 30 分钟。在采用,例如,具有耐高热负荷能力的金属作为基材的情况下,所述固化也可在高于 180℃ 的温度下进行。但是,一般而言,不超过 160 ~ 180℃ 的温度是可取的。另一方面,在采用,例如,具有最大限度的耐热负荷能力的塑料作为基材的情况下,固化操作所需的温度和时间必须与该最大限度相匹配。

[0083] 在本发明的范围中,还发现,当 OEM 层结构中的至少一层是采用上述方法制备时,用 OEM 层结构涂覆的基材在经受冲击之后,暴露的基材表面积可大幅降低。

[0084] 非常特别优选地,采用本发明的方法制备二道底漆层,所述涂层在经受冲击之后,具有明显降低的暴露的基材表面。特别地,在用于 OEM 在线涂覆的经典结构中,将多层结构(其中,从基材看,所述多层结构是由电解沉积层,优选为阴极沉积层,二道底漆层和最终面漆层组成的,优选由底漆和最终透明漆层组成)施加到金属基材和/或塑料基材上,特别有利的是,所述二道底漆层是采用本发明的方法制备的。

[0085] 在本发明的另一个优选的具体实施方案中,将最终的面漆施加到按照本发明的涂层剂形成的层上,优选地,在两个另外的步骤中进行,首先是施加底漆,最后是施加透明漆。在这种情况下,在一个特别优选的方法中,首先,施加本发明的层,并通过本发明的方法进行固化,然后,优选在第一个步骤中,施加水性底漆物质,在 40 ~ 90℃,优选为 50 ~ 85℃ 的温度下中间脱挥 1 ~ 30 分钟,优选 2 ~ 20 分钟之后,在第二个步骤中,在所述底漆层之上涂覆透明漆,优选双组份透明漆,其中将底漆和透明漆一起固化。

[0086] 在本发明的另一个优选的具体实施方案中,在施加所述底漆层之前,将用本发明的方法制备的二道底漆,在 40 ~ 90℃,优选为 50 ~ 85℃ 的温度下,脱挥 1 ~ 30 分钟,优选为 2 ~ 20 分钟。然后,将二道底漆层、底漆层和透明漆层一起固化。

[0087] 由本发明的方法所制得的涂层,特别是 OEM 结构(从基材看,其是由电解沉积防腐蚀层,由本发明的涂层剂制备的二道底漆层,以及最终的面漆层所组成的,优选由着色的底漆层和最终的透明漆层组成),表现出优异的耐冲击应力性,尤其是耐石片划伤性。与市场常规的二道底漆相比,以及与分开的体系相比,特别地观察到,特别是破坏的表面区域减小了,完全磨损的表面区域(即未被保护的金属基材的部分的面积)非常显著地减小了。除了这些优异的性质之外,用本发明的涂层剂制得的涂层表现出优异的冷凝水耐受性、与防腐蚀层和底漆层具有优异的粘附性,固化后具有优异的固有颜色稳定性。此外,采用本发明的涂层剂,能获得具有相当低的烘烤温度、以及良好的面漆外观的二道底漆层。

[0088] 下文的实施例的目的是对本发明进行说明。

[0089] 实施例

[0090] 制备实施例 1: 聚酯(亲水组分 WP2) 水性分散体的合成

[0091] 在具有锚式搅拌器、氮气入口、回流冷凝器以及蒸馏系统的反应釜中,初始加入 14.320g 1,6-己二醇、3.794g 三羟甲基丙烷、7.193g 间苯二甲酸、4.507g 己二酸、2.752g 邻苯二甲酸和 0.669g 二甲苯。将反应混合物用氮气保护,在搅拌下加热至 230℃。除去反应

水,直至反应混合物具有小于 4mg KOH/g 的 DIN EN ISO 3682 酸值,以及 11 ~ 17dPas 的粘度(在 50℃下,采用获自 ICI 的椎板粘度计测量)。然后,通过蒸馏除去二甲苯,将反应混合物冷却至 120℃。然后,加入 5.910g 偏苯三酸酐,将反应混合物加热至 170℃,保持所述温度直至反应混合物具有 53 ~ 56mg KOH/g 的酸值,以及 390 ~ 630mPas 的粘度(在 120℃下,采用获自 ICI 的椎板粘度计测量)。得到的聚酯具有 60mg KOH/g 的 DIN EN ISO 3682 酸值,以及为 140 的 DIN EN ISO 4629 OH 值。将反应混合物冷却至 120℃,加入 2.127g 二甲基乙醇胺。然后,将反应混合物冷却至 95℃。将所述聚酯置于 57.862g 水中,在该过程中,通过再加入二甲基乙醇胺,将 pH 值调节至 7.2 ~ 7.6。得到的聚酯分散体具有 36 重量%的固含量。

[0092] 制备实施例 2:聚氨酯(疏水组分 WP1)水性分散体的合成

[0093] 聚酯前体的合成:

[0094] 在具有锚式搅拌器、氮气入口、回流冷凝器以及蒸馏系统的反应釜中,初始加入 30g 1,6-己二醇、16g 间苯二甲酸、54g 二聚脂肪酸(获自 Unichema 的 Pripol 1012)和 0.9g 二甲苯。将反应混合物用氮气保护,在搅拌下加热至 230℃。除去反应水,直至反应混合物具有小于 4mg KOH/g 的 DIN EN ISO 3682 酸值,以及 11 ~ 17dPas 的粘度(在 50℃下,采用获自 ICI 的椎板粘度计测量)。然后,通过蒸馏除去二甲苯,将反应混合物冷却至 50℃。

[0095] 将得到的聚酯置于 34.5g 的甲乙酮中。得到的聚酯分散体具有 36 重量%的固含量。

[0096] 聚氨酯分散体的合成:

[0097] 在具有锚式搅拌器、氮气入口以及回流冷凝器的反应釜中,初始装入 21.386g 所述聚酯前体、0.289g 新戊二醇、1.396g 二羟甲基丙酸、7.529g 亚甲基双(4-异氰酸根合环己烷)以及 2.502g 甲乙酮。将反应混合物用氮气保护,在搅拌下加热至 85℃,直至用 N-甲基吡咯烷酮稀释的反应产物的 1 : 1 稀释液具有 0.9 ~ 1.2 重量%的异氰酸酯含量,以及 6 ~ 7dPas 的粘度(在 23℃下,采用获自 ICI 的椎板粘度计测量)。然后,加入 0.784g 三羟甲基丙烷,将反应混合物在氮气下,在搅拌下,加热至 85℃,直至用 N-甲基吡咯烷酮稀释的反应产物的 1 : 1 稀释液具有小于 0.3 重量%的异氰酸酯含量,以及 12 ~ 13dPas 的粘度(在 23℃下,采用获自 ICI 的椎板粘度计测量)。得到的聚氨酯具有 30mg KOH/g 的 DIN EN ISO 3682 酸值,以及为 20 的 DIN EN ISO 4629 的 OH 值。将得到的聚氨酯置于 5.763g 乙二醇丁醚中,并加入 0.537g 二甲基乙醇胺。在 80℃的恒温下,将所述聚氨酯置于 50g 水中,然后通过蒸馏将所述甲乙酮除去,直至其残余含量为小于 0.4 重量%。通过再加入二甲基乙醇胺和水,将得到的聚氨酯分散体调节至 7.2 ~ 7.4 的 pH 值。所述聚氨酯分散体具有 31 重量%的固含量。

[0098] 制备实施例 3:封闭的多异氰酸酯(亲水组分 WV)水性分散体的合成

[0099] 在具有锚式搅拌器、氮气入口以及回流冷凝器的反应釜中,初始装入 26.032g 三聚的六亚甲基二异氰酸酯(获自 Bayer 的 Desmodur3300)以及 8.5g N-甲基吡咯烷酮。在所述溶液中加入 7.891g 甲乙酮肟,将反应混合物用氮气保护,在搅拌下,将其保持在 70℃,直至获得 890 ~ 1060 道尔顿的 NCO 当量。然后,加入 6.077g 二甲基丙酸,将反应混合物在氮气下,在搅拌下,保持在 70℃,直至获得大于 21 000 道尔顿的 NCO 当量,以及用 N-甲基吡咯烷酮稀释的反应产物的 1 : 1 的稀释液具有 4.2 ~ 5.2dPas 的粘度(在 23℃下,采用获

自 ICI 的椎板粘度计测量)。然后,加入 1.5g 丁醇和 3.33g 二甲基乙醇胺,将温度保持在 80℃ 下 1 小时。将得到的封闭的多异氰酸酯置于 44g 水中,通过再加入二甲基乙醇胺和水,将得到的封闭的多异氰酸酯分散体调节至 7.4 ~ 7.6 的 pH 值。所述封闭的多异氰酸酯分散体具有 40 重量%的固含量。

[0100] 制备实施例 4:基于 Mg/Al 的、含碳酸根离子的水滑石悬浮液的合成

[0101] 将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.64 摩尔) 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.82 摩尔) 的水性混合物,在室温下,在恒定的搅拌速率下,在 3 小时内,加入到 Na_2CO_3 (0.16 摩尔) 的水溶液中,在该过程中,通过加入 3M 的 NaOH 溶液,将 pH 值保持恒定的 $\text{pH} = 9$ 下,计量加入的阳离子的量以如下方式选择:使得碳酸根反离子与三价 Al 阳离子的摩尔比为 1 : 1。在加入所述金属盐的水性混合物之后,将得到的悬浮液在室温下陈化 3 小时。通过离心分离,将得到的沉淀物分离,并用去离子水洗涤 4 次。得到的白色反应产物 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的悬浮液(水滑石悬浮液)具有 14.7 重量%的固含量,以及 7.5 的 pH 值。

[0102] 制备实施例 5:基于 Zn/Al 的、含有碳酸根离子的水滑石悬浮液的合成

[0103] 将 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.23 摩尔) 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.61 摩尔) 的水性混合物,在室温下,在恒定的搅拌速率下,在 3 小时内,加入到 Na_2CO_3 (0.12 摩尔) 的水溶液中,在该过程中,通过加入 3M 的 NaOH 溶液,将 pH 值保持恒定的 $\text{pH} = 9$ 下,计量加入的阳离子的量以如下方式选择:使得碳酸根反离子与三价 Al 阳离子的摩尔比为 1 : 1。在加入所述金属盐的水性混合物之后,将得到的悬浮液在室温下陈化 3 小时。通过离心分离,将得到的沉淀物分离,并用去离子水洗涤 4 次。得到的白色反应产物 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的悬浮液(水滑石悬浮液)具有 19.9 重量%的固含量,以及 7.0 的 pH 值。

[0104] 制备实施例 6:用 3-氨基苯磺酸改性的、基于 Mg/Al 的水滑石悬浮液的合成

[0105] 在室温下,在氮气气氛下,在恒定的搅拌速率下,在 3 小时内,在 0.21 摩尔的 3-氨基苯磺酸 (3-absa) 的水溶液中,加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.52 摩尔) 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.26 摩尔) 的水性混合物,计量加入的阳离子的量以使得 3-absa 反离子与三价 Al 阳离子的摩尔比为 4 : 1 的方式加以选择。在该过程中,通过加入 3 摩尔的 NaOH 溶液,将 pH 值保持恒定的 $\text{pH} = 10$ 下。在加入所述金属盐的水性混合物之后,将得到的悬浮液在室温下陈化 3 小时。通过离心分离,将得到的沉淀物分离,并用去离子水洗涤 4 次。得到的白色反应产物 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(3\text{-absa}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的悬浮液(水滑石悬浮液)具有 28.6 重量%的固含量,以及 9.4 的 pH 值。

[0106] 制备实施例 7 ~ 10:涂层剂的制备

[0107] 在第一个步骤中,在室温下,在搅拌下,制备得到制备实施例 1 ~ 3 的涂层剂组分的混合物的分散体(用量见下表 1)。为此,在制备实施例 8 ~ 10 中,在室温下,在搅拌下,加入实施例 4 ~ 6 所制备的水滑石悬浮液(用量见下表 1),再搅拌 12 小时,直至所述水滑石悬浮液完全溶解(视觉评估)。在室温下,在搅拌下,用超声波将得到的分散体处理 15 分钟,在该过程中,将超声波源(获自 Hielscher GmbH 的 Sonotrode UP 100H)的尖端保持在所述分散体中,将幅度和脉冲速率各自设定为 30kHz 工作频率下的 100%。在超声波处理过程中,所述分散体的温度升至 65℃。将得到的分散体陈化 12 小时。在对比实施例 7 中,在室温下,在搅拌下,制备得到制备实施例 1 ~ 3 的涂层剂组分的混合物的悬浮液(用量见下表 1),按照实施例 8 ~ 10 的方式,用超声波进行处理。然后,在搅拌下,在室温下,将分散体

与蜜胺-甲醛树脂（获自 Ineos Melamines GmbH 的 Maprenal MF 900）混合（用量见下表 1）。

[0108] 表 1: 制备实施例 7 ~ 10 的涂层剂的组成

[0109]

制备实施例	7	8	9	10
涂层剂的组成（重量份）				
制备实施例 1 的聚酯 (PES) 分散体	55.55	55.55	55.55	55.55
制备实施例 2 的聚氨酯 (PUR) 分散体	27.77	27.77	27.77	27.77
制备实施例 3 的异氰酸酯 (P-NCO) 分散体	16.66	16.66	16.66	16.66
蜜胺-甲醛树脂	10.1	9.10	9.50	9.70
制备实施例 4 的水滑石悬浮液	-	17.50	-	-
制备实施例 5 的水滑石悬浮液	-	-	12.30	-
制备实施例 6 的水滑石悬浮液	-	-	-	15.00
非挥发性成分（重量份）				
PES	45.2	43.7	43.4	41.7
PUR	18.3	17.7	17.6	16.9
P-NCO	14.7	14.2	14.1	13.5
蜜胺-甲醛树脂	21.8	19.0	19.7	19.3
水滑石（包括反离子）	0	5.5	5.2	8.7
水滑石（不包括反离子）	0	4	4	4

[0110] 实施例 11 ~ 14: 用制备实施例 7 ~ 10 的涂层剂制备 OEM 层结构以及耐石片划伤性的测试

[0111] 将根据制备实施例 7（对照例）和 8 ~ 10 的方法制备的本发明的涂层剂，通过喷涂方式（获自 **Köhne** 的自动涂布机），施加到用阴极电涂物质预涂覆的预处理钢板上（获自 Chemetall 的钢板：烘烤的阴极电涂层厚度：21+/-2 μm ，基材厚度：750 μm ）。将得到的涂层剂的层在 140°C 下固化 20 分钟，获得厚度为 30+/-3 μm 的干膜。通过在独立的步骤中首先施加商品水性底漆物质（获自 BASF Coatings AG 的 FV95-9108），将其在 80°C 下脱挥 10 分钟，最后，施加双组份的溶剂基的透明漆物质（获自 BASF Coatings AG 的 FF95-0118），在如此预涂覆的板上连续制备 OEM 层结构。将所述水性底漆层和透明漆层，在 140°C 下，一

起固化 20 分钟,然后,所述底漆具有约 15 μm 的干膜厚度,所述透明漆具有 45 μm 的干膜厚度。将如此涂覆的板在 23°C 下,50% 的相对空气湿度下,储存 3 天。

[0112] 通过光学显微镜的方式,对所述 OEM 层结构中的二道底漆层的形态进行分析和表征(表 2)。

[0113] 耐石片划伤性的测试

[0114] 每次采用 500g 的冷却的铁颗粒(粒径为 4 ~ 5mm,获自 W ü rth, BadFriedrichshall),对按照上文所述的方法制备的涂覆的钢板进行 DIN55996-1 石片划伤测试,将轰击设备(获自 Erichsen,型号为 508VDA)上的气压设定为 2 巴。在以这种方式破坏的测试板被清洁之后,将它们浸入酸性铜盐的溶液中,在所述钢材的被轰击完全除去涂层的那些区域上,沉积元素铜。采用图像处理软件(SIS-Analyse),对每个被破坏的、并进行后处理的测试板,在 10cm² 范围内,对损伤情形进行捕捉。对被轰击所破坏的表面分数,以及完全被磨损的表面的分数进行评价,在每种情况下都基于总的表面积。表 2 列出了测试结果。

[0115] 表 2- 用本发明的涂层剂以及对照二道底漆制备的

[0116] 层结构的损伤情形

[0117]

实施例 1	11 (对照例)	12	13	14
实施例的涂层剂	7	8	9	10
完全磨损的表面的分数(面积%)	0.9	0.06	0.15	0.25
总的破坏表面积(面积%)	5.0	3.4	3.6	5.5
层的形态	分散	双连续	分层成两层	分散

[0118] 具有含更亲水的碳酸根离子的水滑石的涂层剂(实施例 12 和 13),在固化后,具有双连续相的结构或者宏观上分层成两个涂层的结构;而具有用有机反离子改性的更疏水的水滑石的涂层剂(实施例 14),在固化后具有分散的相结构。

[0119] 与还具有分散的相态的、用对比比例的二道底漆(制备实施例 7)制得的层结构(实施例 11)相比,用本发明的涂层剂作为二道底漆所制得的层结构的完全磨损的表面分数(即,未被保护的金属基材的面积分数)显著降低。

[0120] 与所述阴极电涂层的粘附性以及与所述底漆的粘附性也同样优异,这反映在如下方面:所述表面的未变化的或降低的总的破坏处于 ± 0.5 的误差范围之内。

[0121] 此外,用本发明的涂层剂制得的涂层的特征还在于:具有优异的冷凝水耐受性,并且在烘烤后,其固有颜色实质上不改变。