



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421873 B

(45) 授权公告日 2014.03.26

(21) 申请号 201080018425.5

(22) 申请日 2010.02.25

(30) 优先权数据

102009021071.7 2009.05.13 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/001159 2010.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/130308 DE 2010.11.18

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

专利权人 布莱兹巴斯卡尔大学

(72) 发明人 H·辛特兹-布鲁宁 H·P·斯特纳

F·勒鲁 A-L·杜蒂埃尔-杜伊雷斯

T·斯蒂姆弗林

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C09K 19/52(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C09D 167/08(2006.01)

C09D 5/36(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2007261596 A1, 2007.11.15,

CN 101353546 A, 2009.01.28,

CA 2189236 C, 2000.07.04,

EP 0357844 A1, 1990.03.14,

DE 102005010964 A1, 2006.09.14,

CN 1375534 A, 2002.10.23,

Horst Hintze-Bruening等. Layered particle-based polymer composites

for coatings. 《Progress in Organic

Coatings》. 2009, 第64卷(第2-3期), 182-204.

审查员 胡建朝

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

具有改进光学性质的效应水性底漆

(57) 摘要

本发明涉及效应水性底漆,其包含份额为基于所述底漆计 1-99 重量%的至少一种液晶水性制剂 (WZ),至少一种成膜聚合物 (FP),和至少一种效应颜料 (EP),其中液晶水性制剂 (WZ) 优选包含基于水性制剂 (WZ) 的非挥发性份额计 10-99.9 重量%的至少一种可水分散的聚酯 (PES),在制备所述聚酯时使用份额为基于全部的聚酯结构单元计 7-50mol%的在官能团 (Gr) 之间具有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 (SP) 的二官能单体单元 (DME),和基于水性制剂 (WZ) 的非挥发性份额计 0.1-30 重量%的带正电荷的层状无机颗粒 (AT),其不能进一步插层的单个层具有 > 50 的平均层直径 (D) 与平均层厚度 (d) 的比例 D/d,并且其电荷至少部分地由带单电荷的有机阴离子

(OA) 补偿。

1. 效应水性底漆,其包含

份额为基于所述效应水性底漆计 1-99 重量%的至少一种液晶水性制剂 WZ,
至少一种成膜聚合物 FP,和
至少一种效应颜料 EP,

其特征在于,液晶水性制剂 WZ 包含

基于水性制剂 WZ 的非挥发性份额计 10-99.9 重量%的至少一种可水分散的聚酯 PES,
在制备所述聚酯时使用份额为基于全部的聚酯结构单元计 7-50mol%的在官能团 Gr 之间
具有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 SP 的二官能单体单元 DME,

以及

基于水性制剂 WZ 的非挥发性份额计 0.1-30 重量%的带正电荷的层状无机颗粒 AT,其
不能进一步插层的单个层具有 >50 的平均层直径 D 与平均层厚度 d 的比例 D/d,并且其电荷
至少部分地由带单电荷的有机阴离子 OA 补偿。

2. 根据权利要求 1 所述的效应水性底漆,其特征在于,除了单体单元 DME 外,可水分散
的聚酯 PES 包含以下组分作为另外的结构单元:

ME1:基于可水分散的聚酯 PES 的全部结构单元计 1-40mol%的具有 2-12 个碳原子的
非支化的脂族和 / 或脂环族二醇,

ME2:基于可水分散的聚酯 PES 的全部结构单元计 1-50mol%的具有 4-12 个碳原子的
支化的脂族和 / 或脂环族二醇,

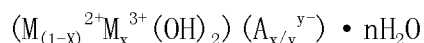
ME3:任选地,基于可水分散的聚酯 PES 的全部结构单元计 0-30mol%的具有 4-12 个碳
原子的支化的脂族、脂环族和 / 或芳族二羧酸,

和

ME4:任选地,基于可水分散的聚酯 PES 的全部结构单元计 0-40mol%的具有至少 3 个
羧基的脂族、脂环族和 / 或芳族多羧酸。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的效应水性底漆,其特征在于,成膜聚合物 FP 包含至少一
种引入聚酯结构单元 PESB 的可水分散的聚氨酯 PUR,所述聚酯结构单元包含二官能单体单
元 DME 作为结构单元。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的效应水性底漆,其特征在于,无机颗粒 AT 包括至少一
种以下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,和 A 表示具有价态 y 的阴离子,并且其
中至少一部分阴离子 A 由带单电荷的有机阴离子 OA 代替。

5. 根据权利要求 4 所述的效应水性底漆,其特征在于,有机阴离子 OA 具有羧基,磺酸基
团和 / 或磷酸基团作为阴离子基团 AG。

6. 根据权利要求 4 或 5 中任一项的效应水性底漆,其特征在于,除了阴离子基团 AG 外,
有机阴离子 OA 具有另外的选自羟基、环氧基和 / 或氨基的官能团 c。

7. 权利要求 1-6 中任一项所述的效应水性底漆作为涂层剂的用途。

8. 权利要求 1-6 中任一项所述的效应水性底漆在 OEM 涂层体系中作为底漆的用途。

9. OEM 涂层体系,其由打底漆、二道底漆、底漆和清漆构成,其特征在于,底漆涂层具有
至少一个由权利要求 1-6 中任一项所述的效应水性底漆构成的涂层。

具有改进光学性质的效应水性底漆

[0001] 对于特别由于它们改进的生态学性质而在涂层剂市场上具有不断增加的份额得水性涂层剂而言,用于改进流变学性质的基于无机层状复合体的添加剂有高度兴趣。

[0002] 尤其在制备用于汽车 (OEM)- 批量涂漆的多层涂漆时,无机层状复合体,例如粘土矿物,如尤其是天然存在的蒙脱石型,例如蒙脱石、皂石或锂蒙脱石,或合成制得的蒙脱石型,例如合成锂皂石,对于调节赋予颜色的水性底漆的流变性能意义重大。上述矿物具有负的表面电荷和正的边缘电荷,其积极地影响底漆的流变性能的调节,特别是在其中出现底漆的高剪切应力的施加方法中。然而,含有上述矿物的水性漆料有凝胶化的趋势,这会损害水性底漆的可加工性,或在给定的加工性能下,限制了在水性底漆中非挥发性物质的含量。

[0003] 如果在水性底漆中存在效应颜料,尤其是各向异性效应颜料,例如铝薄片或云母颜料,则上述的矿物的使用是有非议的,因为在经烘烤的漆层中常常出现金属效应的损害,尤其在随角异色行为方面,以及在光亮度和云斑形成方面,也就是在形成明-暗阴影形成方面。

[0004] 在 W0-A-02/053658 中描述了含合成锂皂石的含效应颜料的水性底漆(下文称作效应水性底漆),其包含由至少两种中和脂肪酸组成的混合物以防止云斑形成。虽然在 W0-A-02/053658 中描述的效应水性底漆已经具有优异的性质,然而存在这样的需要,特别是在金属效应水性底漆方面,将良好的流变学性质和突出的光学性质与高份额的非挥发性物质(固体)最优地结合。在这方面特别重要的是突出的金属效应(随角异色)与高光亮度(高份额的反射光和低份额的漫散射光)的结合。

[0005] 在 W0-A-2007/065861 中描述了氢氧化物,尤其是水滑石型,其含有至少 2 个具有至少 8 个碳原子的有机阴离子作为反离子,其中阴离子可能含有其它官能团,例如羟基、氨基或环氧基团。如此改性的疏水性水滑石被描述为用于聚合物,尤其是用于橡胶状聚合物的可插层填料。水滑石在涂层剂中的使用一般性地描述在 W0-A-2007/065861 中。疏水性水滑石仅仅有条件地适用于 OEM 涂层体系的水性涂层剂中,因为在分子水平上它们与优选可水分散的粘结剂之间的相容性是差的。在 W0-A-2007/065861 中没有描述所述涂层剂用于改进光学性质的用途,尤其是在效应水性底漆中产生突出的金属效应(随角异色性)并具有高光亮度。

[0006] 目的和技术方案

[0007] 根据现有技术,本发明的目的是提供具有高份额的非挥发性成分的效应水性底漆,其尤其作为在汽车批量涂漆的漆料体系中的底漆涂层具有优异的与高光亮度结合的金属效应(随角异色性)。

[0008] 已经令人吃惊地发现了实现了这些目的的效应水性底漆,其包含份额为基于所述效应水性底漆计 1-99 重量%的至少一种液晶水性制剂(WZ),和至少一种效应颜料,该效应水性底实现了该目的,其中液晶水性制剂(WZ)优选包含基于(WZ)的非挥发性份额计 10-99.9 重量%的至少一种可水分散的聚酯(PES),在制备所述聚酯时使用份额为基于全部的聚酯结构单元计 7-50mol%的在官能团(Gr)之间具有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团(SP)的二官能单体单元(DME),以及基于(WZ)的非挥发性份额计 0.1-30 重量%的带正电

荷的层状无机颗粒 (AT), 其不能进一步插层的单个层具有 > 50 的平均层直径 (D) 与平均层厚度 (d) 的比例 D/d , 并且其电荷至少部分地由带单电荷的有机阴离子 (OA) 补偿。本发明的水性涂层剂包括至少一种成膜性、优选可水分散的聚合物 (FP) 作为其它成分, 优选可水分散的聚氨酯 (PUR), 其特别优选包含至少一种具有双官能单体单元 (DME) 的可水分散的聚酯构成单元 (PESB)。

[0009] 本发明的描述

[0010] 液晶水性配制剂 (WZ)

[0011] 本发明的效应水性底漆包含份额为基于所述效应水性底漆计 1-99 重量%、优选 5-95 重量%的液晶水性配制剂 (WZ)。

[0012] 液晶水性配制剂 (WZ) 优选包含基于 (WZ) 的非挥发性份额计 10-99.9 重量%、更优选 15-95 重量%的至少一种可水分散的聚酯 (PES), 在制备所述聚酯时使用份额为基于全部的聚酯结构单元计 7-50mol% 的在官能团 (Gr) 之间具有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 (SP) 的二官能单体单元 (DME), 以及基于 (WZ) 的非挥发性级份计 0.1-30 重量%, 优选介于 1 和 20 重量%之间的固体或优选存在于悬浮体中的带正电荷的层状无机颗粒 (AT), 其不能进一步插层的单个层具有 > 50 的平均层直径 (D) 与平均层厚度 (d) 的比例 D/d , 并且其电荷至少部分地由带单电荷的有机阴离子 (OA) 补偿。

[0013] 可水分散的聚酯 (PES)

[0014] 优选的液晶水性配制剂 (WZ) 包含基于 (WZ) 的非挥发性级分计 10-99.9 重量%, 优选 15-95 重量%的至少一种可水分散的聚酯 (PES), 在制备所述聚酯时使用份额为基于全部的聚酯结构单元计 7-50mol% 的在官能团 (Gr) 之间具有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 (SP) 的二官能单体单元 (DME)。

[0015] 在本发明的意义中可水分散的是指: 聚酯 (PES) 在水相中形成具有 $< 500\text{nm}$, 优选 $< 200\text{nm}$, 和更优选 $< 100\text{nm}$ 的平均粒径的聚集体, 或者在分子水平上溶解。由聚酯 (PES) 构成的聚集体的尺寸能够以自身已知的方式通过在聚酯 (PES) 上引入亲水性基团来控制。

[0016] 向可水分散的聚酯 (PES) 中引入优选能够形成阴离子的基团, 这些基团并且在它们中和之后使得聚酯 (PES) 能够稳定地分散在水中。能够形成阴离子的合适基团优选是羧基。为了中和能够形成阴离子的基团, 同样优选使用氨、胺和 / 或氨基醇, 例如二乙基胺和三乙基胺、二甲基氨基乙醇胺, 二异丙醇胺、吗啉和 / 或 N- 烷基吗啉。

[0017] 可水分散的聚酯 (PES) 优选具有 1,000-100,000 道尔顿, 更优选 1,500-50,000 道尔顿的重均分子量 M_w (根据标准 DIN 55672-1 至 -3, 聚苯乙烯作为标准物, 利用凝胶渗透色谱法测定)。

[0018] 本发明的聚酯的双官能单体单元 (DME) 具有在官能团 (Gr) 之间有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 (SP)。

[0019] 优选的脂族间隔基团 (SP) 具有 15-60 个, 非常特别优选 18-50 个碳原子。此外, 该间隔基团 (SP) 可含有具有 4-12 个碳原子的脂环族或芳族结构单元, 份额为基于全部的碳原子计至多 30mol%、优选至多 25mol%、更优选至多 20mol% 的烯属不饱和结构单元, 以及杂原子, 如优选氧、硫和 / 或氮。

[0020] 单体单元 (DME) 的优选的官能团 (Gr) 是羟基和 / 或羧基和 / 或羧酸酐基团。分别具有 2 个羟基或 2 个羧基的单体单元是特别优选的。

[0021] 作为单体单元 (DME) 优选使用具有 12-70 个, 优选 15-60 个, 更优选 18-50 个碳原子的间隔基团 (SP) 的二醇和 / 或二羧酸或者它们的酸酐。

[0022] 非常特别优选的单体单元 (DME) 是符合上述标准的二聚脂肪醇和 / 或二聚烯属不饱和脂肪酸和 / 或它们的氢化衍生物, 如尤其是 Unichema 公司的 Pripol[®] 系列的二聚脂肪酸。

[0023] 单体单元 (DME) 以基于可水分散的聚酯 (PES) 的全部构成单元计 7-50mol%, 优选 8-45mol%, 更优选 9-40mol% 的份额使用。

[0024] 作为其它结构单元, 该可水分散的聚酯 (PES) 优选包含下列单体单元 (MEn) :

[0025] - 份额为基于水分散的聚酯的全部构成单元计 1-40mol%, 优选 2-35mol%, 更优选 5-30mol% 的具有 2-12 个碳原子的非支化的脂族和 / 或脂环族二醇 (ME1), 如尤其是乙二醇, 二乙二醇, 1,3-丙二醇, 二丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,6-己二醇, 1,4-环己烷二醇和 / 或 1,4-二羟甲基环己烷, 更优选 1,4-丁二醇和 / 或 1,6-己二醇。在本发明的意义中非支化是指该脂族和 / 或脂环族碳单元不具有其它脂族取代基;

[0026] - 份额为基于可水分散的聚酯的全部构成单元计 1-50mol%, 优选 2-40mol%, 更优选 5-35mol% 的具有 4-12 个碳原子的支化的脂族和 / 或脂环族二醇 (ME2), 如尤其是新戊二醇, 2-甲基-2-丙基丙二醇, 2-乙基-2-丁基丙二醇, 2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇, 2,2,5-三甲基-1,6-己二醇, 更优选新戊二醇。在本发明的意义中支化是指该脂族和 / 或脂环族碳单元包含其它脂族取代基;

[0027] - 任选地, 份额为基于可水分散的聚酯的全部构成单元计 0-30mol%, 优选 2-25mol%, 更优选 5-20mol% 的具有 4-12 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳族二羧酸 (ME3), 如尤其是草酸, 丙二酸, 丁二酸, 戊二酸, 己二酸, 癸二酸, 马来酸, 富马酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 邻苯二甲酸, 四氢邻苯二甲酸, 六氢邻苯二甲酸, 1,2-环己烷二羧酸, 1,4-环己烷二羧酸和 / 或它们的酸酐, 更优选 1,2-环己烷二羧酸; 以及

[0028] - 任选地, 份额为基于可水分散的聚酯的全部构成单元计 0-40mol%, 优选 0-35mol%, 更优选 0-30mol% 的具有至少 3 个羧基的脂族, 脂环族和 / 或芳族多羧酸 (ME4), 如尤其是苯三羧酸, 如苯-1,2,4-三羧酸和苯-1,3,5-三羧酸, 偏苯三酸, 均苯四酸, 甘油酸, 苹果酸或者它们的酸酐, 更优选苯三羧酸, 如苯-1,2,4-三羧酸和苯-1,3,5-三羧酸。

[0029] 单体单元 (DME)、(ME1)、(ME2)、以及任选地 (ME3) 和 (ME4) 的反应是根据聚酯化学的一般公知的方法来进行的。反应温度优选在 140-240°C 下, 优选在 150-200°C 下。在某些情况下适宜催化该酯化反应, 其中作为催化剂例如使用钛酸四烷基酯, 锌烷氧基化物和 / 或锡烷氧基化物, 二烷基锡氧化物或二烷基锡氧化物的有机盐。

[0030] 在本发明的优选实施方案中, 首先在第一阶段中, 使单体单元 (DME)、(ME1)、(ME2)、和任选地 (ME3), 任选地在合适的溶剂中, 彼此进行反应生成聚酯多元醇, 其本身能够用作本发明的水性聚酯 (PES), 其中所有的二醇 (ME1)、(ME2) 和任选地 (DME) 的总和与所有二羧酸 (ME3) 和任选地 (DME) 的总和的摩尔比在 3.5 : 1 和 1.5 : 1 之间, 优选在 3 : 1 和 1.75 : 1 之间, 和更优选在 2.5 : 1 和 2 : 1 之间, 之后任选地在第二阶段中, 使聚酯多元醇与单体单元 (ME4) 进行反应生成本发明的可水分散的聚酯 (PES)。根据 DIN EN ISO 3682, 可水分散的聚酯 (PES) 的酸值优选是在 10-80mg KOH/g 非挥发性级分之间, 更优选在

20-60mg KOH/g 非挥发性级分之间。

[0031] 在本发明的其它实施方案中,可水分散的聚酯 (PES) 携带可交联的官能团 (a),其中在原则上所有能够与其自身和 / 或与聚酯 (PES) 的其它官能团和 / 或与本发明的效应水性底漆的其它成分,特别是与交联剂 (V) 在形成共价键的同时反应的基团都是适合的。这类基团是经由已经提及的单体结构单元 (DME) 和 / 或 (MEn) 或经由具有这类基团的其它结构单元被引入的。

[0032] 示例性地对于与其自身反应的基团 (a) 提及:羟甲基、羟甲基醚基、N- 烷氧基甲基氨基和尤其烷氧基甲硅烷基。羟基,氨基和 / 或环氧基尤其优选作为基团 (a)。特别优选的是羟基,其中根据 DIN EN ISO 4629 的可水分散的聚酯 (PES) 的羟值优选为介于 10 和 500KOH/g 非挥发性级分之间,更优选介于 20 和 200mg KOH/g 非挥发性级分之间。

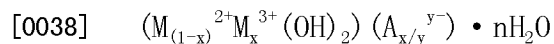
[0033] 无机颗粒 (AT)

[0034] 在优选的液晶水性配制剂 (WZ) 中含有基于 (WZ) 的非挥发性份额计 0.1-30 重量%,优选 1-20 重量%的固体的或优选存在于悬浮液中的带正电荷的层状无机颗粒 (AT),其不能进一步插层的单个层具有 > 50 的平均层直径 (D) 与平均层厚度 (d) 的比例 D/d,并且其电荷至少部分地由带单电荷的有机阴离子 (OA) 补偿。平均层直径 (D) 能够通过 REM(扫描电子显微镜法) 照片的分析来测定,而层厚度 (d) 是通过 X- 射线结构分析,借助 AFM(原子力显微镜法) 对单个小片的轮廓测量以实验方式以及在了解分子结构的情况下通过计算测定的。带正电荷的无机颗粒 (AT) 的平均层直径 (D) 优选是介于 100 和 1000nm 之间,更优选介于 200 和 500nm 之间;平均层厚度 (d) 优选是低于 1.0nm,特别优选低于 0.75nm。

[0035] 带正电荷的无机颗粒 (AT) 可通过层状矿物的天然存在或合成得到的反离子 (A) 根据自身已知的方法与带单电荷的有机阴离子 (OA) 进行交换,或通过带单电荷的有机阴离子 (OA) 存在下进行合成来制备。为此将例如带正电荷的有机颗粒 (AT) 悬浮于合适的液体介质中,该液体介质能够使在各个层之间的间隙膨胀并且有机阴离子 (OA) 处于溶解的形式存在于该液体介质中,并随后再次离析 (Langmuir 21(2005),8675)。

[0036] 在离子交换时,优选高于 15mol%、更优选高于 30mol%的合成得到的反离子 (A) 被带单电荷的有机阴离子 (OA) 替代。取决于有机反离子的尺寸和空间取向,该层状结构一般被扩张,其中带电荷的层之间的距离优选扩张了至少 0.2nm,更优选扩张了至少 0.5nm。

[0037] 根据本发明优选的是层状的带正电荷的无机颗粒 (AT),如尤其是下式的混合氢氧化物:



[0039] 其中 M^{2+} 表示二价阳离子, M^{3+} 表示三价阳离子,和具有价态 y 的阴离子 (A) 作为反离子,其中 x 采用 0.05-0.5 的值,并且一部分反离子 (A) 被带单电荷的有机阴离子 (OA) 替代。

[0040] 作为二价阳离子 M^{2+} 特别优选的是钙、锌和 / 或镁离子,作为三价阳离子 M^{3+} 特别优选的是铝离子;和作为阴离子 (A) 特别优选的是磷酸根离子,硫酸根离子和 / 或碳酸根离子,因为这些离子极大程度上确保当本发明的涂层固化时没有色调变化。混合氢氧化物的合成是已知的(例如,Eilji Kanazaki,Preparation of Layered Double Hydroxides, in Interface Science and Technology,Vol. 1,Chapter 12,page 345ff-Elsevier,2004,

ISBN 0-12-088439-9)。该合成大多是从在水相中的阳离子盐的混合物在特定的、保持恒定的碱性 pH 值下进行的。获得混合氢氧化物,其含有金属盐的阴离子作为嵌入到间隙中的无机反离子 (A)。当在二氧化碳存在下进行合成时,一般获得具有嵌入的碳酸根离子 (A) 的混合氢氧化物。如果在排除二氧化碳或者碳酸根的情况下,在带单电荷的有机阴离子 (OA) 或它们的酸性前体存在下实施该合成,则一般获得具有嵌入到间隙中的有机阴离子 (OA) 的混合氢氧化物(共沉淀法或模板法)。混合氢氧化物的制备的另一种合成路线是金属醇盐在期望嵌入的阴离子的存在下的水解(US-A-6,514,473)。此外,有可能通过在混合氢氧化物上与嵌入的碳酸根离子 (A) 进行离子交换来引入要嵌入的带单电荷的有机阴离子 (OA)。这可以例如通过在所期望的、要嵌入的阴离子 (OA) 的存在下使无定形的煅烧的混合氧化物再水合来进行。在 < 800°C 的温度下煅烧含有嵌入的碳酸根离子 (A) 的混合氢氧化物得到保留了层状结构的无定形混合氧化物(再水合方法)。

[0041] 另外,该离子交换能够在水性介质或在醇水性介质中,在要嵌入的有机阴离子的酸性前体的存在下进行。在这种情况下,视要嵌入的带单电荷的有机阴离子 (OA) 的前体的酸强度而定,用稀释的无机酸进行处理是必需的,以便除去碳酸根离子 (A)。

[0042] 用于至少部分补偿电荷和用于扩张上述混合氢氧化物的带单电荷的有机阴离子 (OA) 具有阴离子基团 (AG) 作为电荷载体,如特别优选地,羧酸、磺酸和 / 或磷酸的带单电荷的阴离子。带单电荷的有机阴离子 (OA) 优选具有 < 1000 道尔顿,更优选 < 500 道尔顿的分子量。

[0043] 在本发明的另一个实施方案中,带单电荷的有机阴离子 (OA) 另外携带官能团 (c),其在涂层剂固化时任选地与聚合物 (FP) 的官能团 (a) 进行反应而形成共价键。特别优选的是选自羟基,环氧基和 / 或氨基的官能团 (c)。

[0044] 该官能团 (c) 优选通过间隔基与带单电荷的有机阴离子 (OA) 的阴离子基团 (AG) 分开,其中该间隔基选自具有总共 2-30 个碳原子、优选 3-20 个碳原子的任选用杂原子如氮、氧和 / 或硫改性并任选取代的脂族和 / 或脂环族烃基,具有总共 2-20 个碳原子、优选 3-18 个碳原子的任选用杂原子如氮、氧和 / 或硫改性和任选取代的芳族烃基,和 / 或上文所述的脂环族和芳族烃基的子结构,其中在该子结构中在官能团 (c) 和阴离子基团 (AG) 之间存在尤其至少 3 个碳原子和 / 或杂原子。

[0045] 特别优选地,带单电荷的有机阴离子 (OA) 的间隔基是在相对于阴离子基团 (AG) 的间 - 位或对 - 位上具有官能团 (c) 的任选取代的苯基或环己基。这里特别是使用羟基和 / 或氨基作为官能团 (c) 和使用羧酸根和 / 或磺酸根作为阴离子基团 (AG)。在本发明的其它实施方案中,有机阴离子 (OA) 含有至少两个上文所述的官能团 (c)。

[0046] 尤其优选作为具有官能团 (c) 的带单电荷的有机阴离子 (OA) 是下列这些:

[0047] 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;

[0048] 或者尤其优选作为具有两个官能团 (c) 的带单电荷的有机阴离子 (OA) 是下列这些:

[0049] 3- 羟基 -4- 氨基苯磺酸根、3- 氨基 -4- 羟基苯磺酸根、3- 羟基 -4- 氨基苯甲酸根和 / 或 3- 氨基 -4- 羟基苯甲酸根。

[0050] 对于上文提及的特别优选的混合氢氧化物,其取决于合成条件优选含有碳酸根作

为阴离子(A),在该离子交换中使优选高于15mol%,更优选高于30mol%的阴离子(A)被带单电荷的有机阴离子(OA)替代。

[0051] 带阳离子电荷的无机颗粒(AT)的改性优选是在引入到本发明的涂层剂中之前在单独的步骤中进行的,该过程特别优选在含水介质中进行的。用带单电荷的有机阴离子(OA)改性的带电的无机颗粒(AT)优选是在一个合成步骤中制备的。以这种方法制备的颗粒具有仅仅非常轻微的固有颜色,并且优选是无色的。

[0052] 用带单电荷的有机阴离子(OA)改性的带正电荷的颗粒(AT)能够在在一个合成步骤中尤其从阳离子的金属盐和从有机阴离子制备。在这种情况下,优选,二价阳离子 M^{2+} 和三价阳离子 M^{3+} 的盐的水性混合物被引入到带单电荷的有机阴离子(OA)的碱性水溶液中,直至建立所预期的化学计量为止。该添加优选在不含 CO_2 的气氛中(优选在惰性气体气氛中,例如在氮气中)进行,其中在10-100°C之间的温度下、优选在室温下进行搅拌,水性反应混合物的pH值优选通过碱金属氢氧化物、更优选NaOH的添加被维持在8-12范围,优选在9和11之间。在金属盐的水性混合物的添加之后,所得到的悬浮液在上述温度下老化0.1-10天,优选3-24小时的时间,然后所得沉淀物优选通过离心处理被分离,然后用去离子水反复洗涤。此后,通过使用水从该提纯的沉淀物形成用带单电荷的有机阴离子(OA)改性的带正电荷的颗粒(AT)的悬浮液,后者具有5-50重量%,优选10-40重量%的固体含量。

[0053] 改性、带正电荷的无机颗粒(AT)的所制备悬浮液原则上能够在生产涂层剂的本发明方法的任何阶段被引入-即,在涂层剂的其它组分的添加之前、过程中和/或之后。

[0054] 作为改性的带正电荷的无机颗粒(AT)所得到的层状的双重混合氢氧化物-一般不是作为单层获得,而是作为层堆叠体并且以该形式使用-的结晶度取决于所选择的合成参数,所使用的阳离子的性质, M^{2+}/M^{3+} 阳离子的比率,和所使用的阴离子的性质和量,并且应该采用尽可能大的值。

[0055] 混合氢氧化物相的结晶度能够表达为从相应X射线衍射线的分析所得到的相干散射畴的计算尺寸,对于Mg-Al型混合双重氢氧化物而言例子是[003]和[110]反射。因此,例如Eliseev等人表明了热老化对于所研究的Mg-Al基混合双重氢氧化物的畴尺寸的生长影响,并且通过现存的四面体配位铝在八面体配位铝形式的混合氢氧化物层中的逐渐引入来解释此现象,通过在 ^{27}Al NMR谱中相应信号的相对强度来显示(Doklady Chemistry 387(2002),777)。

[0056] 液晶水性配制剂(WZ)的其它成分

[0057] 液晶水性配制剂(WZ)可以进一步包括有效量的常规涂料添加剂。因此,在液晶水性配制剂(WZ)中,除该优选的无机颗粒(AT),该优选的聚酯(PES),和成膜聚合物(FP),更具体地说可水分散的聚氨酯(PUR)之外,尤其还有以至多30%,优选至多30%,更优选至多20%(重量)(以(WZ)的非挥发性级分为基础)的分数存在的水混溶性或水溶性的溶剂。合适涂料添加剂的其它例子已描述在,例如,教科书“Lackadditive”von Johan Bieleman, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998。

[0058] 液晶水性配制剂(WZ)的制备

[0059] 该液晶水性配制剂(WZ)优选通过将该配制剂的除了改性、带电荷的无机颗粒(AT)之外的全部成分首先进行混合来制备。改性、带正电荷的无机颗粒(AT)或,优选,由以上列举的方法制备的改性、带电荷的无机颗粒(AT)的悬浮液,在搅拌下被引入到所得混合

物中,优选直到该悬浮液均匀分散为止,这是由光学方法、更具体地说通过目测检查法能够监测的。所得混合物优选在 10-50°C 之间的温度下,优选在室温下,在有搅拌和超声波下处理 2-30 分钟,优选 5-20 分钟的时间,以便获得无机颗粒 AT 的配制剂的更细分散的、更均匀的分散体;在一个特别优选的实施方案中,超声波源的尖端浸没到混合物中。在超声波处理过程中,混合物的温度可以提高 10-60K。所获得的分散体在室温下和有搅拌下老化优选至少 12 小时。此后,分散体优选用水调节到 10-70%,优选 15-60% (重量) 的固体含量。

[0060] 液晶水性配制剂 (WZ) 的性质

[0061] 配制剂 (WZ) 具有液晶性质。尤其,在正交偏振棱镜下,它们显示双折射相,后者 - 取决于本发明的组分 (AT) 的浓度 - 与各向同性相一起存在。双折射相的织构与归属于向列型相的那一类型的织构非常匹配。

[0062] 利用在本发明的水性配制剂上的超小角度 X 射线散射,和利用低温断裂试样的扫描电子显微镜成像法 (Kryo-REM),有可能将典型的页状层结构成像,并且依据与第一阶强度最大值之间的它们的平均平面间距来表征它们。

[0063] 可水分散的成膜性聚合物 (FP)

[0064] 除该液晶水性配制剂 (WZ) 之外,作为其它成分,本发明的效应水性底漆包括优选 5% -80%,更优选 10% -60% (重量) (以效应水性底漆的非挥发性级分为基础) 的可水分散的成膜聚合物 (FP)。这一类型的可水分散的成膜聚合物例如已描述在 WO-A-02/053658 中;在本发明中优选的是使用选自于可水分散的聚酯 (它不同于上述聚酯 (PES))、可水分散的聚氨酯和 / 或可水分散的丙烯酸酯聚氨酯中的成膜聚合物 (FP)。

[0065] 在本发明的一个优选实施方案中该可水分散的成膜聚合物 (FP) 包括至少一种可水分散的聚氨酯 (PUR),后者特别优选包括至少一种聚酯构成单元 (PESB) 与 1-40mol%,优选 2-35mol%,更优选 5-30mol% (以聚酯构成单元 (PESB) 的全部构成单元为基础) 的分数的上述双官能单体单元 (DME)。

[0066] 本发明的目的的可水分散的是指:水相中的聚氨酯 (PUR) 形成具有 < 500nm,优选 < 200nm,和更优选 < 100nm 的平均粒径的聚集物,或是在分子水平上分散的溶液。由聚氨酯 (PUR) 组成的聚集物的尺寸能够按照常规方式通过在聚氨酯 (PUR) 上引入亲水性基团来控制。

[0067] 可水分散的聚氨酯 (PUR) 引入基团,这些基团能够优选形成阴离子并且在它们的中和之后确保该聚氨酯 (PUR) 能够稳定地分散在水中。能够形成阴离子的合适基团优选是羧基。为了中和和能够形成阴离子的基团,同样优选的是使用氨,胺类和 / 或氨基醇类,例如二乙基胺和三乙基胺,二甲基氨基乙醇胺,二异丙醇胺,吗啉和 / 或 N- 烷基吗啉。

[0068] 聚氨酯 (PUR) 的聚酯构成单元 (PESB) 的双官能单体单元 (DME) 含有在官能团 (Gr) 之间有 12-70 个碳原子的脂族间隔基团 (SP)。聚酯构成单元 (PESB) 的优选的间隔基团 (SP) 和单体单元 (DME) 在可水分散的聚酯 (PES) 的叙述中进行描述。

[0069] 聚酯构成单元 (PESB) 的非常特别优选的单体单元 (DME) 是符合上述标准的二聚脂肪醇和 / 或二聚烯属不饱和脂肪酸和 / 或它们的氢化衍生物,尤其 Unichema 公司的 Pripol[®] 系列的二聚脂肪酸。

[0070] 作为其它构成单元,聚氨酯 (PUR) 的优选的聚酯构成单元 (PESB),若合适的话与其它单体单元一起,优选包括下列单体单元 (ME_{nn}) :

[0071] 1-80mol%，优选 2-75mol%，更优选 5-70mol% 的分数（以聚酯构成单元 (PESB) 的全部构成单元为基础）的具有 2-12 个碳原子的非支化的脂族和 / 或脂环族二醇 (ME11)，尤其，乙二醇，二乙二醇，1,3-丙二醇，二丙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，1,4-环己烷二醇和 / 或 1,4-二羟甲基环己烷，更优选 1,4-丁二醇和 / 或 1,6-己二醇。本发明的目的的非支化是指该脂族和 / 或脂环族碳单元不包含其它脂族取代基。

[0072] 1-40mol%，优选 2-35mol%，更优选 5-30mol% 的分数（以聚酯构成单元 (PESB) 的全部构成单元为基础）的具有 4-12 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳族二羧酸 (ME22)，如，尤其草酸，丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，癸二酸，马来酸，富马酸，间苯二酸，对苯二甲酸，间苯二甲酸，四氢化邻苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸，1,2-环己烷二羧酸，1,4-环己烷二羧酸和 / 或它们的酸酐，更优选间苯二酸。

[0073] 单体单元 (DME)，(ME11)，(ME22) 和，若合适的话，其它单体单元，的反应是根据聚酯化学领域的一般公知的方法来进行的。反应温度优选是在 140-240℃ 和优选在 150-200℃ 下。在某些情况下适宜催化该酯化反应，所使用的催化剂的例子是钛酸四烷基酯，锌烷氧基化物和 / 或锡烷氧基化物，二烷基锡氧化物或二烷基锡氧化物的有机盐。

[0074] 该可水分散的聚氨酯 (PUR) 优选是从聚酯构成单元 (PESB) 以及，若合适的话，低分子量和 / 或稍高分子量的具有至少 2 个羟基 / 每个多元醇单元的其它多元醇所合成的，该聚酯构成单元和其它多元醇能够优选与双异氰酸根化合物和 / 或它们的混合物和 / 或它们的二聚、三聚或四聚加合物，比如尤其，缩二脲和异氰脲酸酯，如，优选，六亚甲基二异氰酸酯，异氟尔酮二异氰酸酯，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-异氰酸根-1-甲基乙基）苯，更优选六亚甲基二异氰酸酯和 / 或异氟尔酮二异氰酸酯，和能够形成阴离子的化合物，如尤其是 2,2-双-(羟甲基)丙酸，进行反应以形成该聚氨酯。该聚氨酯 (PUR) 优选具有支化结构，由于按比例使用了多元醇，优选三醇，更优选 1,1,1-三（羟甲基）-丙烷。

[0075] 聚氨酯的水分散能力通过能够形成阴离子的那些基团的中和（优选用胺类，更优选用二乙醇胺）来实现，优选的是在 80% 和 100% 之间的中和度，以全部的可中和基团为基础。

[0076] 在本发明的其它实施方案中，成膜聚合物 (FP)，尤其该可水分散的聚氨酯 (PUR) 携带早已对于可水分散的聚酯 (PES) 描述的可交联官能团 (a)。特别优选的是羟基，根据 DIN EN ISO 4629 的成膜聚合物 (FP) 的羟值优选是在 0-200mg KOH/g 非挥发性级分之间、更优选在 0-100mg KOH/g 非挥发性级分之间，和尤其，根据 DIN EN ISO 4629 的可水分散的聚氨酯 (PUR) 的羟值优选是在 0-50mg KOH/g 非挥发性级分之间，更优选在 0-30mg KOH/g 非挥发性级分之间。

[0077] 效应水性底漆的效应颜料 (EP)

[0078] 效应颜料 (EP) 是指具有赋予表面涂层以特定的装饰效果的全部颜料。效应颜料 (EP) 例如是能够典型地用于汽车和工业涂饰中或用于油墨和着色剂的生产中的全部的赋予效应的颜料。此类效应颜料 (EP) 的例子是纯金属颜料，例如铝、铁或铜颜料，干涉颜料，例如涂有二氧化钛的云母，涂有氧化铁的云母，涂有混合氧化物的云母，涂有金属氧化物的云母，或液晶颜料。根据本发明的优选的效应颜料 (EP) 是小片形金属颜料，优选铝颜料，如尤其是叶浮或非叶浮状颜料（在这方面比较 BASF Handbuch Lackiertechnik, pages

164ff, Vincentz-Verlag, Hannover, 2002), 和 / 或云母颜料, 干涉颜料和珠光颜料 (在这方面比较 BASF Handbuch Lackiertechnik, pages 165ff, Vincentz-Verlag, Hannover, 2002)。

[0079] 在本发明的效应水性底漆中效应颜料 (EP) 的含量可以在宽范围内变化并且一方面由效应颜料 (EP) 的遮盖力和另一方面由希望获得的光学效果的强度来决定。本发明的效应水性底漆含有优选基于效应水性底漆的非挥发性成分计 0.1-50 重量%, 优选 0.5-40 重量%, 非常优选 1-30 重量%, 和非常特别优选 2-25 重量%的效应颜料 (EP) 或由不同的效应颜料 (EP) 组成的混合物。

[0080] 效应水性底漆的其它成分

[0081] 此外, 本发明的水性底漆可以含有具有至少两个官能团 (b) 的交联剂 (V), 这些官能团作为互补基团 - 当涂层剂被固化时 - 与聚酯 (PES) 和 / 或成膜聚合物 (FP), 尤其聚氨酯 (PUR), 的官能团 (a) 进行反应, 以形成共价键。

[0082] 优选的是在交联剂 (V) 中的能够与作为官能团 (a) 的特别优选的羟基进行反应的官能互补的基团 (b), 其中 (b) 优选地选自任选封闭的多异氰酸酯基团和 / 或羟甲基, 若合适的话这些羟甲基用醇部分地或完全地醚化。合适多异氰酸酯和含有羟甲基的合适组分的例子例如描述在 EP-A-1 192 200 中。

[0083] 此外, 本发明的水性配制剂可以进一步包括有效量的常规涂料添加剂。因此, 例如, 已知量的其它颜色颜料, 和常规填料, 可以是涂层剂的一部分。该颜料和 / 或填料可以由有机或无机化合物组成并且例如按照在 EP-A-1 192 200 中所述。能够使用的其它添加剂是, 例如, 其它粘结剂, 如聚氨酯或聚丙烯酸酯, 例如, 更具体地说聚氨酯, UV 吸收剂, 自由基清除剂, 滑动添加剂, 聚合抑制剂, 消泡剂, 乳化剂, 润湿剂, 流动控制剂, 成膜助剂, 流变性能控制剂, 和, 优选, 用于官能团 (a)、(b) 和 / 或基团 (c) 的反应中的催化剂, 以及用于官能团 (a)、(b) 和 / 或 (c) 的反应的附加交联剂。合适涂料添加剂的其它例子已描述在例如教科书 "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998。

[0084] 本发明的效应水性底漆的制备和施涂, 以及所得底漆层的表征

[0085] 本发明的效应水性底漆能够通过涂料领域中已知和常用的全部方法, 在合适的混合组装设备, 如搅拌罐、溶解器或 TP 型匀浆器中制备。优选该水性配制剂 (WZ) 在一开始就引入, 然后在搅拌下添加成膜可水分散的聚合物 (FP), 效应颜料 (EP) 和, 若合适的话, 上述其它成分。本发明的效应水性底漆优选用水调节至优选 5-50 重量%, 更优选 10-45 重量%, 更具体地说 20-40 重量%的固体含量。

[0086] 本发明的所得效应水性底漆, 尤其在效应颜料 (EP) 的添加之前由水性制剂 (WZ) 和成膜聚合物 (FP) 的混合物组成的前体, 优选同样地具有液晶性质。

[0087] 为了形成底漆层, 本发明的效应水性底漆优选是以一种湿膜厚度进行施涂, 使得在热处理除去挥发性成分之后在所得的涂层中, 存在在 5-50 μm 之间, 优选在 6-40 μm 之间, 更优选在 7-30 μm 之间, 尤其在 8-25 μm 之间的干燥涂层厚度。

[0088] 本发明的效应水性底漆的施涂可以通过常规方法, 如喷涂, 刀涂, 铺展, 倾注, 浸渍或辊涂, 来进行。当使用喷涂方法, 优选的是压缩空气喷涂, 无空气喷涂, 高速旋转喷涂, 和静电喷涂 (ESTA)。

[0089] 本发明的效应水性底漆的施涂一般是在最高 70 至 80°C 的温度下进行, 使得能够

达到合适的施涂粘度,而没有在短时间作用的热负荷下对涂层剂或对该涂层的任选地再修饰的罩喷涂层 (Overspray) 造成变化或损害的情况。

[0090] 本发明的效应水性底漆的施涂膜的优选的热处理是通过已知方法,例如通过在增压空气烘箱中加热或通过用红外灯辐射来进行。有利地,热固化是在 80-180°C 之间,优选在 100-160°C 之间的温度下进行 1 分钟-2 小时之间,优选 2 分钟-1 小时,更优选 10-45 分钟的时间。当使用能够承受高的热负荷的基材如金属时,热处理也可以在高于 180°C 的温度下进行。然而,一般而言,建议不超过 160-180°C 的温度。当,另一方面,当使用对于承受热负荷的能力有最高限额的基材如塑料时,固化操作所需要的温度和时间必须与该最高限额协调。热固化可以在 30 秒至 2 小时,优选 1 分钟-1 小时,更具体地说 2-30 分钟的一定停留时间之后进行。停留时间尤其用于所施涂的底漆层的流动和脱气或用于挥发性成分如溶剂或水的蒸发。停留时间可通过至多 80°C 的高温的应用来协助和缩短,前提条件是这没有伴随有对所施涂膜的任何损害或变化,如过早完全交联。

[0091] 本发明的效应水性底漆适合于汽车 OEM 涂饰,汽车再涂饰,和工业涂饰,更具体地说金属条涂料(卷材涂料)的领域中的许多应用。

[0092] 本发明的效应水性底漆优选用作在金属基材和/或塑料基材上的 OEM 涂料体系中的底漆层,该漆膜-对于金属基材的情况-由,从基材观察,电解法沉积的防腐涂层(优选阴极沉积的涂层)、施涂在该涂层之上的二道底漆和施涂于二道底漆之上的外涂层所组成,该外涂层优选由本发明的效应水性底漆和最终的清漆材料组成。

[0093] 在这种情况下,优选的是,电涂覆材料,更具体地说阴极涂覆材料,需要在施涂二道底漆之前被固化。在后续的步骤中,施涂二道底漆,然后所形成的二道底漆优选被固化。在此之后,首先本发明的效应水性底漆和最后清漆材料在两个附加阶段中施涂。在这种情况下,在优选的方法中,在第一步骤中施涂本发明的效应水性底漆,然后在 20-90°C 之间、优选在室温-85°C 之间的温度下闪蒸 1-30 分钟、优选 2-25 分钟之间的时间,并且该涂层在后续的步骤中罩涂了清漆材料、优选双组分清漆材料,并且底漆层和清漆层一起固化。

[0094] 在本发明的其它实施方案中,在本发明的效应水性底漆的膜层的施涂之前,二道底漆在 40-90°C 之间、优选在 50-85°C 之间的温度下闪蒸了 1-30 分钟,优选 2-20 分钟的时间。此后,二道底漆,底漆层和清漆膜一起固化。

[0095] 如此制备的 OEM 涂层体系与具有含蒙脱石的底漆的 OEM 涂层体系相比表现出底漆层的显著提高的角度依赖性反射行为(光亮度)。在此,该光亮度 L^* 是使用分光光度计按照角度依赖性方式来测定的。在低观察角度下的光亮度与在高观察角度下的光亮度之比(随角异色)具有与含蒙脱石的底漆的优异的值相应的值。除了这些突出性质之外,用本发明的效应水性底漆制备的涂层具有优异的耐冷凝水性,对于二道底漆层和更特别地对于清漆层的优异的粘附性,以及在固化后固有颜色的优异稳定性。此外,用本发明的效应水性底漆,能够实现具有相对低的烘烤温度和良好的面漆外观的涂层。

[0096] 下面的实施例旨在阐释本发明。

实施例

[0097] 实施例 1: 本发明聚酯 (PES) 的水性分散体的合成

[0098] 在装有锚式搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器和蒸馏桥的反应器中加入 10.511g

的 1,6-己二醇,9.977g 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇,6.329g 的环己烷-1,2-二羧酸酐,23.410g 的二聚脂肪酸 (Pripol[®] 1012, Unichema, 二聚体含量至少 97 重量%, 三聚体含量不超过 1 重量%, 单体含量不超过痕量), 和 0.806g 的环己烷。反应器的内容物是在氮气氛围中和在搅拌下于 220°C 加热, 直到反应混合物具有 8-12mg KOH/g 非挥发性级分的根据 DIN EN ISO 3682 的酸值和 3.7-4.2dPas 的粘度 (在 ICI 锥/板粘度计中, 在 23°C 下作为反应混合物在 2-丁氧基乙醇中的 80 重量% 溶液来测量)。此后, 环己烷被蒸馏出来和反应混合物被冷却到 160°C。

[0099] 在此之后, 反应混合物与 10.511g 的 1,2,4-苯三羧酸酐掺混, 被加热到 160°C, 并且维持在该温度下一直到所得聚酯具有 38mg KOH/g 非挥发性级分的根据 DIN EN ISO 3682 的酸值, 81mg KOH/g 非挥发性级分的根据 DIN EN ISO 4629 的羟值, 约 19 000 道尔顿的重均分子量 M_w (根据 DIN 标准 55672-1 至 -3, 用聚苯乙烯作为标准, 由凝胶渗透色谱法测定), 和 5.0-5.5dPas 的粘度 (在 ICI 锥板粘度计中于 23°C, 作为反应混合物在 2-丁氧基乙醇中的 50 重量% 溶液来测量)。

[0100] 反应混合物被冷却到 130°C 和添加 2.369g 的 N,N-二甲基氨基-2-乙醇。在进一步冷却到 95°C 后, 添加 17.041g 的去离子水和 19.046g 的 2-丁氧基乙醇。所得分散体通过其它 N,N-二甲基氨基-2-乙醇和去离子水的添加被调节至 7.4-7.8 的 pH 值和调节至 60 重量% 的非挥发性级分含量。

[0101] 实施例 2: 本发明聚氨酯 (PUR) 的水性分散体的合成

[0102] 在装有锚式搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器和蒸馏桥的反应器中加入 30g 的 1,6-己二醇, 16g 的苯-1,3-二羧酸, 54g 的低聚脂肪酸 (Pripol[®] 1012, Uniqema, 二聚体含量至少 97 重量%, 三聚体含量不超过 1 重量%, 单体含量不超过痕量) 和 0.9g 的二甲苯。反应器的内容物是在氮气氛围中和在搅拌下于 230°C 加热, 直到反应混合物具有低于 4mg KOH/g 非挥发性级分的根据 DIN EN ISO 3682 的酸值和 11-17dPas 的粘度 (在 ICI 锥/板粘度计中, 在 50°C 下测量)。所得聚酯溶液具有 73 重量% 的非挥发性级分含量。

[0103] 在装有锚式搅拌器、氮气导入管、回流冷凝器和蒸馏桥的另一个反应器中加入 21.007g 的上述聚酯溶液, 0.205g 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇, 1.252g 的 2,2-双-(羟甲基)丙酸, 5.745g 的 2-丁酮和 5.745g 的 3-异氰酸根甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯。反应器的内容物是在氮气氛围中和在搅拌下于 82°C 加热, 直到反应混合物 (在 N-甲基吡咯烷酮中 2:1 稀释的形式) 具有 0.8-1.1 重量% 的异氰酸酯含量和 5-7dPas 的粘度 (在 ICI 锥/板粘度计中, 在 23°C 下测量)。此后, 反应混合物与 0.554g 的 1,1,1-三-(羟甲基)丙烷掺混, 被加热到 82°C, 并维持在该温度下, 直到反应混合物 (在 N-甲基吡咯烷酮中 1:1 稀释的形式) 具有低于 0.3 重量% 的异氰酸酯含量和 12-13dPas 的粘度 (在 ICI 锥板粘度计中于 23°C 测量)。

[0104] 反应混合物用 5.365g 的 2-丁氧基乙醇稀释, 然后与 0.639g 的 N,N-二甲基氨基-2-乙醇掺混。所得混合物被引入到 60g 的去离子水中, 温度维持在 80°C。此后, 2-丁氧基乙醇通过蒸馏被除去到低于 0.25 重量% 的残留水平, 以反应混合物为基础。所得分散体通过其它 N,N-二甲基氨基-2-乙醇和去离子水的添加被调节至 7.2-7.4 的 pH 值和调节至 27 重量% 的非挥发性级分含量。

[0105] 实施例 3: 水滑石的合成和改性

[0106] 0.21 摩尔浓度的 4-氨基苯磺酸 (4-absa) 的水溶液经过 3 小时与 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.52 摩尔浓度) 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.26 摩尔浓度) 的水性混合物在室温下在氮气中和在连续搅拌下进行掺混。通过 3 摩尔浓度的 NaOH 溶液的添加, 该 pH 值保持恒定在 9。

[0107] 在金属盐的水性混合物的添加之后, 所得悬浮液在室温下老化 3 小时。所得沉淀物通过离心处理来分离, 然后用去离子水洗涤 4 次。

[0108] 白色反应产物 $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(4\text{-absa}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的悬浮液 (LDH 悬浮液) 具有 27.1 重量%的固体含量的和 9 的 pH 值。

[0109] 实施例 4: 本发明的效应水性底漆的前体的配制

[0110] 为了制备该液晶水性制剂 (WZ), 在制备实施例 3 中制备的 13.5g 的水滑石悬浮液在室温下和在搅拌下被引入到 15.0g 的制备实施例 1 的水性聚酯分散体 (PES) (它已经用 9.0g 的去离子水稀释) 的混合物中, 然后混合物搅拌 12 小时。这生产出粘稠的白色分散体, 它具有常常在液晶制剂中观察到的那一类型的条纹。

[0111] 在正交偏振棱镜下有可能察觉到向列型、液晶、双折射相与各向同性、非双折射相一起存在。超小角度 X 射线散射显示了片状结构典型具有的那一类型的强度最大值。散射矢量 $q \sim 0.085 [1/\text{nm}]$ 的第一阶强度最大值 (对于波长 $\lambda = 1.38\text{nm}$ 的辐射, 在同步辐射实验室 HASYLAB, DORIS, BW4, DESY, Hamburg 所测量) 对应于 75nm 的层间距。

[0112] 此后, 在搅拌下液晶水性配制剂 (WZ) 与 85.0g 的制备实施例 2 的作为成膜聚合物 (FP) 的水性聚氨酯分散体 (PUR) 掺混。所得的是低粘度的储存稳定的、奶状的分散体, 它 - 在各情况下基于分散体 - 含有 7.4 重量%的聚酯 (PES), 18.7 重量%的聚氨酯 (PUR), 6.4 重量%的 2-丁氧基乙醇, 和 3.0 重量%的水滑石。

[0113] 小角度 X 射线散射显示了强度最大值, 如片状结构典型具有的那一类型的。在散射矢量 $q \sim 0.30 [1/\text{nm}]$ (对于波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射) 下的第一阶强度最大值对应于 21nm 的层间距。在正交偏振棱镜下, 没有观察到双折射相。在液体的被覆盖膜的加热阶段 (在 100°C 下 5 分钟) 后, 仍然总是均匀的相在交叉偏振光滤器和曝光参数的相同设置下具有提高的强度。

[0114] 实施例 5 (对比实施例): 具有蒙脱石组分的 PES/PUR 分散体的制备

[0115] 在搅拌下 15.0g 的制备实施例 1 的水性聚酯分散体 (PES) 与 85.0g 的制备实施例 2 的水性聚氨酯分散体 (PUR) 混合。此后, 在搅拌下添加 20.0g 的 3 重量% (基于混合物) 的合成蒙脱石化合物 (LaPorte 公司的 Laponite[®] RD) 和 3 重量% (基于混合物) 的聚丙二醇 (BASF SE 的 Pluriol P600) 的混合物。得到的是澄明的、无结构化的分散体。

[0116] 实施例 6 和 7 (对比实施例): 含效应颜料的水性底漆的制备, 其施涂及其性质

[0117] 为了制备实施例 6 (本发明的) 和实施例 7 (对比) 的效应水性底漆, 5.0g 的涂有二氧化钛的云母颜料 (BASF SE 的 Exterior Mearlin Fine Pearl) 在搅拌下被混入到实施例 4 的制剂 (WZ) 和混入到实施例 5 (对比实施例) 的分散体中。

[0118] 为了用 OEM 涂层体系生产样品, 使用 Chemetall 的具有阴极电沉积涂层的预处理钢板 (钢板厚度: $750 \mu\text{m}$, 阴极电涂层厚度 $21 \pm 2 \mu\text{m}$)。

[0119] 这些钢板涂有商购的黑色二道底漆 (BASF Coatings AG 的 FU 43-9000) 并在 145°C 下固化 20 分钟。所得二道底漆的干燥膜厚度是 $25 \pm 2 \mu\text{m}$ 。

[0120] 由自动喷涂法施涂到已涂有黑色二道底漆的钢板上的的是使用**Köhne**的喷涂设备,实施例 6(本发明)和实施例 7(对比)的效应水性底漆。所得水性底漆层在室温下闪蒸 10 分钟和随后在 80°C 下干燥 10 分钟。所得水性底漆的干燥涂膜厚度是 20+/-5 μm 。

[0121] 由喷涂技术施涂到已涂有水性底漆的钢板上的的是商购的双组分清漆材料(BASF Coatings AG 的 FF99-0140 和 SC29-0199)。所得的清漆膜在室温下干燥 10 分钟。它随后在 140°C 下固化 20 分钟。所得到的清漆的干燥膜厚度是 45+/-5 μm 。

[0122] 以这种方法涂覆的钢板按照角度依赖性程序中在 5 个观察角度下进行分光光度计测定(X-Rite 的 MA 68 II)得到光亮度 L_1^* 至 L_5^* ,列于下表 1 中。

[0123] 表 1:由根据实施例 6 的本发明的效应水性底漆和根据实施例 7 的效应水性底漆(对比)构成的涂层的光亮度值 L_n^*

[0124]

涂层	实施例 6	实施例 7(对比)
	实施例 4 的效应水性底漆	实施例 5 的效应水性底漆(对比)
角度(度)	光亮度 (L^*)	光亮度 (L^*)
15	101.8	90.7
25	84.6	72.4
45	57.7	48.0
75	42.6	35.1
115	38.6	31.6

[0125] 测量数据显示具有由根据实施例 6 的本发明的效应水性底构成的涂层的体系与具有由根据实施例 7 的现有技术的含蒙脱石的水性底漆的涂层的那些体系相比显著改进的光亮度。在随角异色效应,亮度值 L_5^* (在 115 度的角度)与 L_1^* (在 15 度的角度)之比 L_5^*/L_1^* 方面,实施例 6 的本发明的效应水性底漆与实施例 7 的现有技术的含蒙脱石的水性底漆是相当的。