



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107207885 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201680008331.7

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司

(22)申请日 2016.02.02

地址 德国明斯特

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 D·H·坎贝尔 P·坦基

申请公布号 CN 107207885 A

R·拉索德

(43)申请公布日 2017.09.26

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30)优先权数据

11247

14/612,954 2015.02.03 US

代理人 王丹丹 刘金辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2017.08.02

C09D 5/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09D 7/61(2018.01)

PCT/US2016/016127 2016.02.02

C09D 17/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02016/126677 EN 2016.08.11

CN 101287804 B, 2011.09.21,

审查员 许明

权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

形成用于水性面漆涂料组合物的钝化颜料  
浆的方法

(57)摘要

本发明涉及一种形成钝化颜料浆的方法，包括将树脂和颜料组合以形成颜料-树脂浆料，其中颜料包含多个各自具有表面的薄片。在组合后，所述方法包括将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料。涂覆的颜料-树脂浆料包含树脂和涂覆的颜料，所述涂覆的颜料包含各自被由二氧化硅形成且位于表面上的第一层包封的多个薄片。所述方法进一步包括使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应以涂覆第一层，由此形成钝化颜料浆。钝化颜料浆包括树脂和钝化颜料，所述钝化颜料包含各自涂覆有位于第一层上的第二层的多个薄片。



1. 一种形成用于水性面漆涂料组合物的钝化颜料浆的方法,所述方法包括:

将树脂和颜料组合以形成颜料-树脂浆料,其中所述颜料包含各自具有表面的多个薄片;

在组合后,将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料,其中涂覆的颜料-树脂浆料包含:

树脂;和

涂覆的颜料,其包含各自被由二氧化硅形成且位于表面上的第一层包封的多个薄片;和

使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应以涂覆第一层,由此形成钝化颜料浆,其中钝化颜料-树脂浆料包含:

树脂;和

钝化的颜料,其包含各自被位于第一层上的第二层涂覆的多个薄片,

其中树脂选自聚酯树脂、聚(甲基)丙烯酸酯树脂、聚氨酯树脂、氨基塑料树脂、聚醚树脂及其组合。

2. 根据权利要求1的方法,其中组合包括使颜料和树脂以约0.1:100-约50:100的颜料重量份:树脂重量份的重量比浆化。

3. 根据权利要求1的方法,其中组合进一步包括使溶剂、具有大于或等于9的对数酸离解常数pKa的第一胺、具有小于9的pKa的第二胺、颜料和树脂浆化,从而使得颜料-树脂浆料为单相混合物。

4. 根据权利要求1的方法,其中混合包括在约10-约150℃的温度下将颜料-树脂浆料和原硅酸酯掺混约30-约200小时的时间。

5. 根据权利要求1的方法,其中混合包括将约60重量份的原硅酸酯和约100重量份的颜料掺混。

6. 根据权利要求1的方法,其中混合包括形成第一层,从而使得第一层以约10-约15重量份的量存在于涂覆的颜料中,基于100重量份涂覆的颜料。

7. 根据权利要求1的方法,其中反应包括将涂覆的颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物以约0.05:100-约10:100重量份的有机硅烷化合物重量份:多个薄片重量份的重量比掺混。

8. 权利要求1的方法,其中反应包括在约10-约150℃的温度下将涂覆的颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物掺混约30分钟至约200小时的时间。

9. 根据权利要求1的方法,其中表面由铝形成。

10. 根据权利要求1的方法,其中表面由位于云母上的二氧化钛形成。

11. 根据权利要求1的方法,其中混合包括形成第一层,从而使得第一层具有约0.5-约50nm的厚度。

12. 一种形成水性面漆涂料组合物的方法,所述方法包括:

将树脂和颜料组合以形成颜料-树脂浆料,其中所述颜料包含各自具有表面的多个薄片;

在组合后,将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料,其中涂覆的颜料-树脂浆料包含:

树脂;和

涂覆的颜料,其包含各自被由二氧化硅形成且位于表面上的第一层包封的多个薄片;

使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应以涂覆第一层,由此形成钝化颜料浆,其中钝化颜料浆包含:

树脂;和

钝化的颜料,其包含各自被位于第一层上的第二层涂覆的多个薄片;和

将钝化颜料浆、水和至少一种水混溶性成膜基料掺混以形成水性面漆涂料组合物。

13. 根据权利要求12的方法,进一步包括在掺混之前将钝化颜料浆在容器中连续储存超过15天而不搅拌钝化颜料浆。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述容器具有体积,并且进一步包括在掺混之前将钝化颜料浆在所述容器中连续储存超过30天,从而使得所述钝化颜料浆沉降以限定出基本上不含多个薄片的第一部分,和包含多个薄片的第二部分,且进一步地,其中第二部分占据所述体积的大于或等于75%。

15. 根据权利要求12的方法,进一步包括将胶态层状硅酸盐、钝化颜料浆、水和所述至少一种水混溶性成膜基料掺混。

16. 根据权利要求12的方法,进一步包括在掺混之前,将钝化颜料浆暴露于水而不腐蚀钝化颜料浆。

17. 根据权利要求12的方法,其中掺混包括向水中添加约0.1-约30重量份钝化颜料,基于100重量份的所述至少一种水混溶性成膜基料。

18. 一种形成水性面漆涂层体系的方法,所述方法包括:

将树脂和颜料组合以形成颜料-树脂浆料,其中颜料包含各自具有表面的多个薄片;

在组合后,将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料,其中涂覆的颜料-树脂浆料包含:

树脂;和

多个薄片,其各自被由二氧化硅形成且位于表面上的第一层包封;

使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应以涂覆第一层,由此形成钝化颜料浆,其中钝化颜料浆包含:

树脂;和

多个薄片,其各自涂覆有位于第一层上的第二层;

将钝化颜料浆、水和至少一种水混溶性成膜基料掺混以形成水性面漆涂料组合物;

将由所述水性面漆涂料组合物形成的膜施加至基材上;和

使膜固化以形成水性面漆涂层体系。

19. 根据权利要求18的方法,其中所述水性面漆涂层体系包括基材和由所述水性面漆涂料组合物形成且位于基材上的固化膜,并且进一步包括在固化之后,将所述固化膜暴露于光而不使固化膜光降解。

## 形成用于水性面漆涂料组合物的钝化颜料浆的方法

### 技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种形成用于水性面漆涂料组合物的钝化颜料浆的方法、一种形成水性面漆涂料组合物的方法,以及一种形成水性面漆涂层体系的方法。

### [0002] 背景

[0003] 通常将水性面漆涂料组合物,即水基面漆涂料组合物或基于水的面漆涂料组合物或水基涂料施加至基材上以提供耐用的、保护性和有吸引力的固化膜。一种水性面漆涂料组合物,即底色漆/清漆涂料组合物可分两层施加。例如,可将由着色的底色漆涂料组合物形成的第一层施加至基材上,然后可将由清漆涂料组合物形成的第二层施加至第一层上。与此相反地,可将另一种水性面漆涂料组合物(单步或单层涂料组合物)以一个层施加至基材上。

[0004] 水性面漆涂料组合物通常包含低挥发性有机内容物,并且可特别适用于需要具有金属和/或珠光效应的固化膜的应用。该水性面漆涂料组合物可包含片状颜料以提供具有金属和/或珠光效应的固化膜。如果铝未充分钝化以防腐蚀,则金属铝颜料可能与这些水性面漆涂料组合物中的水反应,从而产生氢气。该氢气可能对水性面漆涂料组合物的储存和处理造成危害。

[0005] 此外,涂覆有某些金属氧化物如二氧化钛的珠光颜料可能降低由包含珠光颜料的水性面漆涂料组合物形成的固化膜的耐久性。例如,如果金属氧化物未与最终固化膜中的有机基料隔离,则二氧化钛的光吸收将导致电子或自由基的产生,这可能使有机基料光降解。

[0006] 用于防止铝薄片颜料的放气的最有效的处理是铬酸盐型处理,例如由Kondis在美国专利4,693,754中所述的那些,或者作为**Hydrolux® aluminums**由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。该铬酸盐型处理即使在离子粘土增稠剂和氧化性铁氧化物颜料的存在下也可防止放气。然而,铬酸盐或钒酸盐的毒性需要多次洗涤步骤且随后对有毒洗涤材料进行处理或处置。

[0007] 铝薄片颜料的硅酸盐包封由Iler在美国专利2,885,366中描述,其中使用碱金属硅酸盐。该方法使用多个洗涤和过滤步骤来除去无机盐。不能除去这些无机盐将导致高吸湿性和水敏感的底色漆膜。在硅酸盐包封后,所得产物为粉末形式的二氧化硅包封的铝薄片。

[0008] 还有专利描述了使用有机涂料或有机硅烷涂料来钝化,例如美国专利4,213,886和美国专利5,156,677。在不需要过滤来制备粉末产品的情况下,在相对较高腐蚀性环境存在下的耐腐蚀性不足。

[0009] 另一类处理使用有机硅酸酯来制备由多个硅酸酯层形成的多层二氧化硅阻隔物,其具有低水渗透性并且位于在铝表面上。这些处理还能在高腐蚀性环境中提供足够的钝化。该类处理的实例描述在美国专利9,000,068(对比实施例18)和美国专利8,900,658中,且可作为**Hydrolan® aluminums**由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。随后可用

有机硅烷处理这些多个硅酸酯层以改善与树脂基料的相容性。这些处理的最后步骤包括过滤以除去过量的溶剂和催化剂,从而提供粉状或糊状产品。如果省略该过滤步骤,则有机溶剂的水平将导致挥发性有机化合物含量高的底色漆,并且片状颜料的液体分散体不能稳定以防沉降。

[0010] 问题

[0011] 在用硅酸酯包封期间,使用大量溶剂来稀释片状颜料。就片状颜料的沉降而言,这些分散体是不稳定的,不能像制备的那样储存。此外,如果不除去这些溶剂,则用高含量的这些浆料制备的水基涂料含有太多的有机溶剂,以至于不能满足水基涂料的挥发性有机化合物含量的要求。除去这些溶剂以制备储存稳定的糊或固体材料将导致废溶剂,其在再利用之前必须处理或纯化。最后,当将由此获得的这些固体片状颜料再分散到有机溶剂和树脂中以作为浆料时,所得浆料就沉降而言也不稳定,不能储存以备后用。无法储存片状颜料浆将导致需要为每个底色漆批次生产多个小浆料批次。在无沉降下储存较大的浆料批次的能力将大大减少生产的浆料批次的数量和所需的劳动力。

[0012] 解决方案

[0013] 通过用有机树脂代替硅酸酯包封步骤中的一部分有机溶剂,制得了具有低挥发性有机化合物含量的片状颜料浆。由此制备的片状颜料浆不需要除去过量的有机溶剂、催化剂或反应物,从而适于直接用于水基涂料中,由此省去废弃物(即过量的有机溶剂、催化剂和/或反应物)处理或再循环的费用。这些片状颜料浆就沉降而言也是出人意料地稳定的,且可储存以备后用。

[0014] 概述

[0015] 一种形成钝化颜料浆的方法,其包括将树脂和颜料组合以形成颜料-树脂浆料,其中颜料包含各自具有表面的多个薄片。在组合后,所述方法包括将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料。所述涂覆的颜料-树脂浆料包含树脂和涂覆的颜料,其中所述涂覆的颜料包含各自被由二氧化硅形成且位于表面上的第一层包封的多个薄片。所述方法进一步包括使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应以涂覆第一层,由此形成钝化颜料浆。所述钝化颜料浆包含树脂和包含多个薄片的钝化颜料,所述薄片各自涂覆有位于第一层上的第二层。

[0016] 一种形成水性面漆涂料组合物的方法,其包括将所述钝化颜料浆、水和至少一种水混溶性成膜基料掺混以形成水性面漆涂料组合物。

[0017] 一种形成水性面漆涂层体系的方法,其包括将由所述水性面漆涂料组合物形成的膜施加至基材上,并固化所述膜以形成水性面漆涂层体系。

[0018] 所述钝化颜料浆在水性面漆涂料组合物中具有优异的稳定性,以及优异的抗腐蚀性、抗氧化性和抗光降解性。此外,当将所述钝化颜料浆在容器中例如连续储存15天而不搅拌时,各自涂覆有第二层的所述多个薄片在该钝化颜料浆中表现出最小的沉降。

[0019] 所公开的方法提供了令人惊讶的良好钝化的经处理片状颜料浆,即使在掺入含有胶态合成层状硅酸盐的水性面漆涂料组合物中时。在树脂存在下处理颜料一即,在树脂存在下用第一层包封多个薄片,并且在树脂存在下使涂覆的颜料-树脂浆料与有机硅烷化合物反应—提供了与不在树脂存在下形成的其他颜料浆相比出人意料改善的抗沉降稳定性。因此,可在形成水性面漆涂料组合物之前形成或制备钝化颜料浆,但可随时间储存,这可降

低与形成水性面漆涂料组合物有关的生产和物流成本。

[0020] 在本公开内容中，“一个”、“一种”、“所述”、“至少一个(种)”、“一个(种)或多个(种)”可互换地使用以表示少至存在一个项目，且可存在多个该项目，除非上下文另外明确说明。包括所附权利要求在内的本公开内容中的参数、量或条件的所有数值应理解为在所有情况下都由术语“约”修饰，不论“约”是否实际出现在数值之前。“约”表示所述的数值允许一些轻微的不精确性，即在某种程度上接近该值的精确值；大致或合理地接近该值；几乎。如果由“约”提供的不精确性在本领域中没有不同于该通常含义的其他理解，则“约”表示可能由常规测量和使用该参数的方法产生的偏差。此外，范围的公开包括在整个范围内的所有值和进一步细分的范围的公开。因此，范围内的每个值和范围的端点全部作为单独的实施方案公开。术语“包含”、“包括”、“含有”和“具有”是包容性的，因此指定了所述项目的存在，但不排除存在其他项目。本公开内容所用的术语“或”包括所列项目中的一个或多个的任意和所有组合。

## 附图简介

[0021] 图1为形成水性面漆涂料组合物的钝化颜料浆的方法的流程图；

[0022] 图2为由图1方法形成的钝化颜料浆的透视图的示意图，其中显示了2-2剖面中的钝化颜料浆的放大部分；

[0023] 图3为沿剖面线3-3截取的图2钝化颜料浆的横截面视图的示意图；

[0024] 图4为形成水性面漆涂料组合物的方法的流程图；

[0025] 图5为形成水性面漆涂层体系的方法的流程图；和

[0026] 图6为由图5方法形成的水性面漆涂层体系的横截面视图的示意图。

[0027] 详细说明

[0028] 参照附图，其中相同的附图标记表示相同的要素，图1中总体示出了形成水性面漆涂料组合物14(图6)的钝化颜料浆12(图2)的方法10。同样地，图4总体上示出了形成水性面漆涂料组合物14的方法20，图5总体上示出了形成水性面漆涂层体系16(图6)的方法30。本公开内容的钝化颜料浆12显示出优异的抗沉降性、抗腐蚀性、抗氧化性和/或抗光降解性，因此适用于需要由具有金属和/或珠光效应或颜色的水性面漆涂料组合物14形成的耐久和有吸引力的固化膜18(图6)的应用场合中。

[0029] 因此，形成钝化颜料浆12、水性面漆涂料组合物14和水性面漆涂层体系16的方法10、20、30可用于汽车应用中。或者，方法10、20、30可用于非汽车应用中，例如但不限于海洋和工业应用。

[0030] 现在参照图1，形成水性面漆涂料组合物14的钝化颜料浆12的方法10通常可表征为两部分方法10。即，方法10的第一部分可表征为在树脂存在下发生的包封方法，方法10的第二部分可表征为也在树脂存在下发生的处理方法，这将在下文更详细地阐述。

[0031] 形成颜料-树脂浆料12

[0032] 如参照图1所述的那样，形成钝化颜料浆12的方法10包括将树脂和颜料组合22以形成颜料-树脂浆料，其中所述颜料包含多个薄片24(图2)，其各自具有表面26(图3)。即，颜料可表征为片状颜料，并且所述多个薄片24各自可具有例如板状，层状或硬币形状。此外，颜料可表征为例如金属片状颜料、珠光片状颜料和/或光变颜料，并且可设置以提供由水性

面漆涂料组合物14形成的具有金属和/或珠光效应或颜色或光泽的固化膜18(图6)。

[0033] 金属片状颜料可包括例如铝薄片颜料、铜薄片颜料、锌薄片颜料、不锈钢薄片颜料和青铜薄片颜料。珠光片状颜料可包括二氧化钛涂覆的云母颜料和氧化铁涂覆的云母颜料。该珠光片状颜料通常可具有板状或层状,其基本上平行于基材44取向(图6),由此提供具有根据观察角度变化的外观的固化膜18(图6)。

[0034] 因此,颜料的非限制性实例可包括铝颜料、涂覆的铝颜料、铜颜料、锌颜料、不锈钢颜料、金青铜颜料、钛颜料、锆颜料、锡颜料、铁颜料、这些金属的合金颜料、片状玻璃颜料、 $Al_2O_3$ 涂覆的颜料、 $SiO_2$ 涂覆的颜料、 $TiO_2$ 涂覆的颜料、 $Fe_2O_3$ 涂覆的颜料和云母颜料。即,颜料可涂覆有一种或多种金属氧化物如二氧化钛、二氧化硅、氧化铝和氧化铁。在一个非限制性实例中,表面26可由铝形成。在另一个非限制性实例中,表面26可由位于云母上的二氧化钛形成。

[0035] 所述多个薄片24可具有至少 $1\mu m$ ,例如至少约 $5\mu m$ ,且不大于约 $200\mu m$ ,例如不大于约 $50\mu m$ 的平均直径。此外,颜料可具有至少约5,例如至少约15的纵横比。纵横比可不大于约1,000,例如不大于约500。纵横比可通过将薄片24的平均直径(或非圆形薄片24的最长轴的长度)除以薄片24的平均厚度而获得。颜料可具有至少约5的纵横比,从而提供显著的固化膜18(图6)的随角异色,即当沿固化膜18的表面观察时的亮度以及当与固化膜18呈倾斜角度观察时的暗度之间的差异。平均直径可通过由诸如激光衍射、微孔筛捆束(micromesh sheaving),库尔特计数器(Coulter Counter)等技术测得的尺寸分布计算体积平均值而获得。平均厚度可基于遮盖力和颜料密度计算。

[0036] 典型的金属颜料为铝颜料,其可包括通过将铝与润滑剂和糊化剂如矿物油、芳族石脑油和脂族石脑油组合的研磨方法作为糊制得的非漂浮片。润滑剂的非限制性实例可包括脂肪酸,例如油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、反油酸、棕榈油酸、顺-9-二十碳烯酸和芥酸。在研磨方法之后,可加入有机液体、抑制剂和/或乳化剂以制备铝颜料。

[0037] 基于100重量份铝颜料,典型的铝颜料可包含以约55-约75重量份的量存在的铝薄片、以约22-约44重量份的量存在的有机液体、以约1-约3重量份的量存在的油酸或其他润滑剂,和以约0-约5重量份的量存在的抑制剂和/或乳化剂。铝薄片可具有约3-约50 $\mu m$ ,例如约8-约32 $\mu m$ 的平均尺寸分布。可商购获得的铝颜料中的多个薄片24的形状和/或尺寸分布可提供明度、闪烁、双色调外观、平滑度、亮度方面的差异以及固化膜18的随角异色方面的差异。

[0038] 彩色铝颜料可包括涂覆有由氧化铁形成的薄层的铝薄片。由于薄层处的波长干涉,固化膜18可显示出金属效应和颜色效应。彩色铝颜料的实例可包括二氧化钛涂覆的铝颜料、氧化铁涂覆的铝颜料和混合氧化物涂覆的铝颜料。

[0039] 制备金属或珠光或光变颜料的方法通常可利用两种技术之一,这两种技术都可具有由二氧化硅形成并且在反射层之间具有例如约1.5的折射率的低折射率层。在第一种方法中,可在临时基材如柔性网上提供叠层。可将透明电介质层、半透明金属层和/或金属反射层的组合沉积至临时基材上,从而形成多层薄膜干涉结构。多层薄膜干涉结构可具有至少一个金属反射层、至少一个透明电介质层和至少一个半透明金属层。该金属反射层、透明电介质层和/或半透明金属层可由例如铝、铬、氟化镁和/或二氧化硅形成。可利用这些层的各种组合来实现由水性面漆涂料组合物14形成的固化膜18中的所需光变效果。随后,可将

所述叠层与临时基材分离并细分成薄片24。颜料可通过物理技术如物理气相沉积至临时基材上,与临时基材分离,随后粉碎而制备,或者通过其他沉积技术(例如等离子体,溅射等),随后将分解产物碎解而制备。

[0040] 在制备金属或珠光或光变颜料的第二种方法中,可用碳、金属硫化物、金属或金属氧化物的选择性吸收金属氧化物的连续层和非选择性吸收层涂覆或包封片状、不透明金属基材。所述连续层可通过诸如化学气相沉积和溶胶-凝胶法的技术来施加。基于成本和商业可用性,可使用铝作为金属反射层,然而也可使用其他材料,例如金、铜或银。

[0041] 颜料的非限制性实例可以以商品名**Stapa**<sup>®</sup> Hydrolan 2156 Aluminum Paste由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。

[0042] 就方法10而言,所述树脂可为用于制备水性面漆涂料组合物14的任何树脂。通常,所述树脂可与水性面漆涂料组合物14的一种或多种溶剂和/或至少一种水混溶性成膜基料相容,这将在下文更详细地阐述。

[0043] 例如,所述树脂可选自聚酯树脂、丙烯酸类聚合物树脂如聚(甲基)丙烯酸酯树脂,其中(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯树脂和/或甲基丙烯酸酯树脂,聚氨酯树脂、氨基塑料树脂、聚醚树脂及其组合。树脂的合适的非限制性实例可具有羧酸基团或酸酐基团,其可在形成水性面漆涂料组合物14期间被胺或其他碱离子化,从而使得所述树脂是可水稀释的或可水分散的,即水混溶性的。

[0044] 聚酯树脂可通过使如下物质反应而制备:(a)多羧酸或其可酯化的衍生物以及单羧酸,和(b)多元醇以及一元醇。(a)多元羧酸或其可酯化衍生物的非限制性实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、卤代邻苯二甲酸如四氯或四溴邻苯二甲酸、己二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、偏苯三酸、均苯四酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷四甲酸、1,4-环己烷二甲酸、4-甲基六氢邻苯二甲酸、内亚甲基四氢邻苯二甲酸、三环癸烷二甲酸、内亚乙基六氢邻苯二甲酸、樟脑酸、环己烷四甲酸和环丁烷四甲酸。脂环族多元羧酸可以以顺式或反式形式使用或作为两种形式的混合物使用。这些多元羧酸的可酯化衍生物可包括其与具有1个碳原子至4个碳原子的脂族醇或具有至多4个碳原子的羟基醇的单酯或多元酯,例如甲酯和乙酯,以及这些多元羧酸的酸酐。

[0045] 可与(a)多元羧酸一起使用的合适单羧酸的非限制性实例可包括苯甲酸、叔丁基苯甲酸、月桂酸、异壬酸和天然存在的油的脂肪酸。

[0046] 合适的(b)多元醇的非限制性实例可包括乙二醇、丁二醇、新戊二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二甘醇、环己二醇、环己烷二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、二(三羟甲基)丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二季戊四醇、三羟乙基异氰酸酯,聚乙二醇和聚丙二醇。

[0047] 可与(b)多元醇一起使用的一元醇的非限制性实例可包括丁醇、辛醇、月桂醇以及乙氧基化和丙氧基化的酚。

[0048] 合适的任选改性组分的非限制性实例可包括含有对聚酯树脂的官能团呈反应性的基团的化合物,包括多异氰酸酯、二环氧化合物,单异氰酸酯和/或单环氧化合物。

[0049] 聚酯树脂的聚合可在约180-约280℃的温度下在酯化催化剂的存在下进行。典型的酯化催化剂可包括质子酸、路易斯酸、钛醇盐、二烷基氧化锡、辛酸锂、氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡和对甲苯磺酸,在回流下与少量适于作为夹带剂的溶剂如芳族烃,例如二

甲苯或(环)脂族烃,例如环己烷一起。当分散在水性面漆涂料组合物14中时,在用胺或氨离子化酸基团时,聚酯树脂的聚合可实施至所需的酸值,或者可使用聚乙二醇链段,从而赋予在分散于水性面漆涂料组合物14时的水分散性。合适的聚酯可具有大于20的酸值。

[0050] 合适的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物可与在将钝化颜料浆12引入水性面漆涂料组合物14时可离子化的官能团(如羧基)聚合,或者可与非离子分散性聚乙二醇链段聚合。合适的羧酸单体的实例为含有3个碳原子至5个碳原子的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和单羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸;含有4个碳原子至6个碳原子的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸;那些酸如富马酸、马来酸和衣康酸的酸酐和单酯;酸酐及其与醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇的单酯,例如马来酸单丁酯。

[0051] 聚(甲基)丙烯酸酯聚合物还可具有在水性面漆涂料组合物14的固化42(图5)期间反应的其他官能团,例如羟基或氨基甲酸酯官能团。羟基官能单体的非限制性实例可包括(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟己酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羟基丙酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、这些与 $\epsilon$ -己内酯的反应产物、其他具有至多约10个碳原子的文化或直链烷基的(甲基)丙烯酸羟烷基酯,以及这些的混合物。氨基甲酸酯基通常可在羟基单体聚合之后通过氨基甲酸酯交换(transcarbamation)引入。聚(甲基)丙烯酸酯聚合物可具有大于20的酸值。

[0052] 合适共聚单体的实例可包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的烷基和环烷基酯、腈和酰胺;含有4个碳原子至6个碳原子的 $\alpha$ , $\beta$ -烯属不饱和二羧酸的二酯;以及乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮和芳族或杂环脂族乙烯基化合物。丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的合适酯的代表性实例可包括但不限于源自与含有1个碳原子至20个碳原子的饱和脂族醇的反应的酯,例如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、己酯、2-乙基己酯、十二烷基酯、3,3,5-三甲基己酯、硬脂基酯、月桂基酯、环己基酯、烷基取代的环己基酯、链烷醇取代的环己基酯如2-叔丁基酯和4-叔丁基环己酯、4-环己基-1-丁酯、2-叔丁基环己酯、4-叔丁基环己酯、3,3,5,5-四甲基环己酯、四氢糠基酯和异冰片基酯,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基乙基醚和乙烯基乙基酮、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2-乙烯基吡咯烷酮和对叔丁基苯乙烯。

[0053] 丙烯酸类聚合物可通过包括在聚合引发剂和任选的链转移剂存在下加热单体的技术来制备。丙烯酸类的聚合可在溶剂的溶液中进行。

[0054] 合适的聚合引发剂可包括有机过氧化物,例如过氧化二烷基如过氧化二叔丁基,过氧酯如过氧2-乙基己酸叔丁酯和过乙酸叔丁酯,过氧化二碳酸酯,过氧化二酰基,氢过氧化物如氢过氧化叔丁基,过氧缩酮,偶氮化合物如2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)和1,1'-偶氮双(环己烷甲腈),以及这些的组合。典型的链转移剂可包括硫醇如辛硫醇、正或叔十二烷基硫醇,卤代化合物,硫代水杨酸,巯基乙酸,巯基乙醇,其他硫醇和二聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0055] 丙烯酸类的聚合可在约20-约200°C的温度下进行。所述聚合反应可在溶剂或溶剂混合物回流的温度下进行,然而可通过适当控制来维持低于回流的温度。应选择引发剂以与实施聚合反应的温度匹配,从而使得引发剂在该温度下的半衰期可不超过约30分钟。可将溶剂或溶剂的溶液加热至反应温度,并且可在一段时间内(通常为2-6小时)以受控的速率加入单体和引发剂。链转移剂或任何其他溶剂也可在此期间以受控的速率供入。然后,可

将溶液的温度保持一段时间以完成聚合反应。任选地,可添加额外的引发剂以确保完全转化。

[0056] 聚醚多元醇,特别是聚乙二醇和聚丙二醇也可适合作为树脂。合适的聚乙二醇可具有约800-约50,000g/mol,例如约900-约2,000g/mol的数均分子量。合适的聚丙二醇可具有约400-约3,000g/mol的数均分子量。合适的聚醚多元醇可以以不同的分子量由新泽西Florham Park的BASF Corporatio以商品名**Pluracol**<sup>®</sup>商购获得。

[0057] 氨基塑料树脂的非限制性实例可包括具有活性羟甲基或甲基烷氧基或亚氨基的物质。非限制性实例可包括三聚氰胺-甲醛树脂,包括单体或聚合物型三聚氰胺-甲醛树脂和部分或完全烷基化的三聚氰胺-甲醛树脂,以及尿素树脂如羟甲基脲、脲甲醛树脂和烷氧基脲如丁基化脲甲醛树脂。三聚氰胺树脂可根据在水性面漆涂料组合物14中的溶解性或分散性选择。

[0058] 除了其他益处之外,形成颜料-树脂浆料(即,将树脂包含在浆料中)可减少所需的有机溶剂量,这可使得由钝化颜料浆12制备具有较低挥发性有机物含量的水性面漆涂料组合物14。

[0059] 再次参照方法10,组合22可包括将颜料和树脂一起搅拌或搅动。即,组合22可包括将颜料和树脂以约0.1:100-约50:100,例如约1:100-约30:100的颜料重量份:树脂重量份的重量比浆化。颜料的重量比或量可根据水性面漆涂料组合物14在固化形成固化膜18时的目标遮盖力或覆盖度来选择。

[0060] 颜料-树脂浆料还可包含一种或多种溶剂,即水溶性或部分水溶性的有机液体,根据需要可包含该溶剂以形成颜料和树脂的单相混合物。溶剂可起稀释剂的作用并且在颜料-树脂浆料中存在的多个薄片24的相邻那些之间提供优异的分离。合适溶剂的非限制性实例可包括乙二醇单烷基醚如乙二醇单丁醚,丙二醇单烷基醚如丙二醇单甲醚、丙二醇单丙醚和丙二醇单丁醚,以及二丙二醇醚如二丙二醇单甲醚。溶剂的具体实例为2-丁氧基乙醇,其可以以商品名Butyl Cellosolve<sup>TM</sup>由密歇根Midland的Dow Chemical Company商购获得。

[0061] 此外,颜料-树脂浆料还可包含催化剂,例如水和/或至少一种碱。所述至少一种碱可选自氨和胺,例如甲胺、乙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、三乙醇胺、三乙胺、乙二胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、三正丙胺、三正丁胺、二甲胺、二甲基乙醇胺、二甲基乙胺、甲氧基乙胺、乙二胺、3-氨基丙基三乙氧基硅烷及其组合。所述胺可为水混溶性的,并且在pH为9时具有小于1.0的辛醇/水分配系数。可选择所述至少一种胺的pH以减轻在首先将颜料与树脂组合以形成颜料-树脂浆料时暴露于水后颜料的任何潜在腐蚀。例如,组合22可包括使具有1个碳原子至4个碳原子的烷基伯胺如甲胺、乙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺和/或乙二胺浆化。

[0062] 作为非限制性实例,颜料-树脂浆料可包含第一胺和第二胺,并且第一和第二胺可具有不同的碱强度。例如,第一胺可表征为相对较强的碱,第二胺可表征为相对较弱的碱。换言之,第一胺可为相对较强的胺催化剂,第二胺可为相对较弱的胺催化剂。第一胺可具有大于或等于9的对数酸离解常数pKa,第二胺可具有小于9的pKa。第一胺的合适的非限制性实例为正丁胺,第二胺的合适的非限制性实例为二甲基乙醇胺。第一胺、第二胺和任何氨可一起构成颜料-树脂浆料的总胺组分。

[0063] 因此,再次参照方法10,组合22可进一步包括将溶剂、pKa大于或等于9的第一胺、pKa小于9的第二胺、颜料和树脂浆化,从而使得所述颜料-树脂浆料是相容的混合物。因此,树脂存在于颜料-树脂浆料中。

[0064] 此外,方法10、20、30可表征为用于形成钝化颜料浆12、水性面漆涂料组合物14和水性面漆涂层体系16的非酸性技术,而不是两步酸-碱或碱-酸技术。

[0065] 第一部分:在树脂存在下多个薄片24的二氧化硅包封

[0066] 再次参照图1,方法10还包括在组合22之后,将颜料-树脂浆料和原硅酸酯混合以形成涂覆的颜料-树脂浆料。即,混合28可表示方法10的上述第一部分,即在树脂存在下进行颜料的包封。

[0067] 合适原硅酸酯的非限制性实例可包括原硅酸四乙酯(TEOS)、原硅酸四甲酯(TMOS)、原硅酸四丙酯、原硅酸四丁酯及其组合。例如,方法10可包括将颜料-树脂浆料和原硅酸四乙酯混合28以形成涂覆的颜料-树脂浆料。因此,所得的涂覆颜料-树脂浆料包含树脂和涂覆的颜料。

[0068] 如参照图3所述的那样,涂覆的颜料包括多个薄片24,其各自被由二氧化硅形成且位于表面26上的第一层32包封。即,混合28可包括用由二氧化硅形成的第一层包封或围绕所述多个薄片24中的每一个。

[0069] 更具体地,第一层32可通过水解反应和缩合反应沉积在所述多个薄片24各自的表面26上。水解反应可在原硅酸酯(如原硅酸四乙酯)和水(例如存在于所述多个薄片24各自的表面26上的羟基)之间发生。例如,原硅酸酯可在水的存在下水解以形成硅酸。然后,硅酸可在缩合反应期间缩合以形成二氧化硅和水。由二氧化硅形成的所得第一层32可表现出优异的耐水渗透性,因此可为多个薄片24提供保护以防腐蚀、氧化和光降解。

[0070] 混合28可包括在约10-约150°C的温度下将颜料-树脂浆料和原硅酸酯掺混约30分钟至约200小时的时间。即,水解反应可在约10-约150°C,例如约10-约70°C的温度下进行约30分钟至约200小时,例如约1-约180小时的时间。当颜料-树脂浆料中包含相对较强的胺(例如第一胺)以作为催化剂时,混合28可在约15-约35°C的环境温度和大气压下进行约60-约400分钟的时间。混合28以形成包含位于多个薄片24各自的表面26上的第一层32的涂覆颜料-树脂浆料可表征为多个薄片24的二氧化硅包封。

[0071] 混合28可包括将颜料-树脂浆料和原硅酸酯以约0.1:1-约0.8:1的原硅酸酯重量份:颜料重量份的重量比掺混。例如,混合28可包括将约60份的原硅酸酯和约100重量份的颜料掺混。原硅酸酯的量可根据由二氧化硅形成的第一层32的所需厚度34(图3)来确定。例如,混合28可包括形成第一层32,从而使得第一层32具有约0.5-约50nm或约20nm的厚度34。当厚度34大于约50nm时,第一层32可能干扰由水性面漆涂料组合物14形成的固化膜18的金属效应,而不进一步保护颜料以防腐蚀或氧化或光降解,即不进一步改善多个薄片24在暴露于水或光时的稳定性。

[0072] 在混合28(即二氧化硅包封)之后,涂覆颜料可包含约10-约15重量份二氧化硅,基于100重量份的涂覆颜料。即,混合28可包括形成第一层32,从而使得第一层32以基于100重量份涂覆颜料为约10-约15重量份的量存在于涂覆颜料中。

[0073] 混合28可在碱性反应条件下进行,即在大于7的pH下进行。例如,混合28可在约8-10或约8.5-约9.5的pH下进行。例如,第一胺(即,相对较强的胺)可与氨或第二胺(即,相对

较弱的胺如二甲基乙醇胺)混合使用。相对较强的胺和相对较弱的胺的组合可有利于最小化多个薄片24的共包封、最小化固化膜18中的多个薄片24的金属外观变弱,并且允许在环境条件下的短反应时间。第一胺(即,相对较强的胺)可以以至少约50重量份存在于颜料-树脂浆料中,基于100重量份在混合28或二氧化硅包封期间存在的总胺成分。当颜料-树脂浆料包含氨、第一胺和作为催化剂的水时,第一层32可在约1-约4小时之后在多个薄片24各自的表面26上形成。

[0074] 第二部分:在树脂存在下处理多个薄片24

[0075] 再次参照图1,方法10还包括使涂覆的颜料-树脂浆料与具有可水解基团和有机官能团的有机硅烷化合物反应36以涂覆第一层32(图3),由此形成钝化颜料浆。即,反应36可表示方法10的上述第二部分,即在树脂存在下进行的处理过程。反应36可在混合28之后或同时进行。所得的钝化颜料浆12包含树脂和钝化颜料。如图3最佳显示的那样,钝化颜料包含多个薄片24,其各自涂覆有位于第一层32上的第二层38。

[0076] 当涂覆的颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物反应时,有机硅烷化合物的可水解基团可与位于多个薄片24各自上且由二氧化硅形成的第一层32反应,从而形成第二层38。此外,所述有机硅烷化合物的有机官能团可与(a)树脂反应,或者在水性面漆涂料组合物14固化42时,与(b)水性面漆涂料组合物14的至少一种水混溶性成膜基料和/or(c)存在于水性面漆涂料组合物14中的交联剂反应。第二层38可使得多个薄片24与(a)树脂和/or(b)至少一种水混溶性成膜剂基料结合。相反地,由二氧化硅形成的第一层32可能不充分地与(a)树脂和/or(b)至少一种水混溶性成膜基料结合,从而使得在无第二层38下,涂覆的颜料可能不适当分散在水性面漆组合物14中。

[0077] 所述有机硅烷化合物可具有由式(I)表示的结构:

[0078] (I)  $R^1_n R^2_m R^3_o SiX_{(4-n-m-o)}$

[0079] 其中X为可水解的基团,其可水解以形成与位于多个薄片24的表面26上的第一层32的二氧化硅的共价键;R<sup>1</sup>为包含有机官能团的亚烷基;R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地为氢原子、烷基或具有有机官能团的亚烷基;n、m和o为整数;n+m+o=1、2或3;n=1、2或3;m=0、1或2;且o=0、1或2。亚烷基可为单体型的,并且可具有一个或多个醚、硫醚,尿烷或硅氧烷基团。因此,所述有机硅烷化合物可为低聚物或聚合物,或者可为具有非重复单元的简单化合物。

[0080] 合适的可水解基团包括烷氧基,例如甲氧基和乙氧基;和卤素基团,例如氯基团。合适的有机官能团的非限制性实例可包括氨基、异氰酸酯基、环氧基、羧基、羟基、氨基甲酸酯基和包含可加成聚合的不饱和键的基团,例如丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基和烯丙基。

[0081] 合适的有机硅烷化合物的非限制性实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氨基-N-丙基二甲氧基硅烷、异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基乙基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲氧基二氯硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、苯基乙烯基二乙氧基硅烷、苯基烯丙基二氯硅烷、3-异氰酸酯基丙氧基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷、1,2-环氧基-4-(乙基三乙氧基甲硅烷基)环己烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-甲

基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(丁氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(丙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三(丁氧基乙氧基)硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷及其组合。

[0082] 合适的有机硅烷化合物的其他非限制性实例包括3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和(3-缩水甘油氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷。氨基官能的硅烷,尤其是3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷也可能是合适的。

[0083] 合适的有机硅烷化合物的其他非限制性实例包括用硅烷醇或甲氧基封端的硅氧烷、硅烷改性的聚乙烯亚胺或聚丁二烯,以及聚芳基烷基倍半硅氧烷或氨基硅烷改性的聚氧化乙烯聚氨酯。对于这些有机硅烷化合物,约100-约10,000g/mol的分子量可能是合适的。市售有机硅烷化合物的实例可包括反应性硅氧烷,例如1,7-二氯八甲基四硅氧烷、由硅烷醇基团封端的二苯基硅氧烷、由硅烷醇和/或甲氧基封端的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷共聚物、由硅烷醇基团封端的聚三氟丙基甲基硅氧烷、三甲氧基甲硅烷基丙基取代的聚乙烯亚胺、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基取代的聚乙烯亚胺、三乙氧基甲硅烷基改性的聚丁二烯、二甲氧基甲基甲硅烷基改性的聚丁二烯、乙烯基甲氧基硅氧烷低聚物、(N-三乙氧基甲硅烷基丙基)-0-聚氧化乙烯聚氨酯和聚(三甲基甲硅烷基丙炔)(全部可由德国Karlsruhe的ABCR GmbH&Co.商购获得)。有机硅烷化合物的另一非限制性实例可包括可作为酚醛树脂A或酚醛清漆由德国Iserlohn的Bakelite AG商购获得的硅烷改性的酚醛低聚物。有机硅烷化合物的具体实例可包括含氨基官能团或缩水甘油氧基官能团的化合物。

[0084] 涂覆颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物可以以根据多个薄片24的平均尺寸和平均表面积选择的重量比反应。即,反应36可包括将涂覆颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物以约0.05:100-约10:100的有机硅烷化合物重量份:多个薄片24重量份的重量比掺混。例如,对于包含具有较高数均分子量的聚合物型有机硅烷化合物(例如美国专利5,156,677、5256706和5,498,781中公开的化合物,其通过引用并入本文)的实施方案而言,反应36可包括将涂覆颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物以约2:100-约10:100的有机硅烷化合物重量份:多个薄片24重量份的重量比掺混。相反地,对于包含具有较低数均分子量的聚合物型有机硅烷化合物的实施方案而言,反应36可包括将涂覆颜料-树脂浆料与有机硅烷化合物以约0.05:100-约5:100或约0.05:100-约2:100的有机硅烷化合物重量份:多个薄片24重量份的重量比掺混。

[0085] 反应36可在与混合条件28(即二氧化硅包封方法)相同的反应条件下进行。即,反应36可包括在约10-约150°C的温度下将涂覆颜料-树脂浆料和有机硅烷化合物掺混约30分钟至约200小时的时间。此外,如果在水解反应和缩合反应完成超过50%之前将有机硅烷化合物在混合28期间加入到涂覆颜料-树脂浆料中,则有机硅烷化合物可能包埋在第一层36内,从而使得有机官能团可能不再可用于反应。由于有机硅烷化合物可与(b)水性面漆涂料组合物14的至少一种水混溶性成膜基料在固化时反应,因此在混合28之后加入有机硅烷化合物可能是最有效的。

[0086] 形成水性面漆涂料组合物14

[0087] 所得钝化颜料浆12可用于形成水性面漆涂料组合物14。即，如参照图4所述的那样，形成水性面漆涂料组合物14的方法20包括上文所述的组合22、混合28和反应36。方法20还包括将钝化颜料浆12、水和所述至少一种水混溶性成膜基料掺混40以形成水性面漆涂料组合物14。

[0088] 可将所述至少一种水混溶性成膜基料溶解或分散在含水介质中。合适的水混溶性成膜基料的非限制性实例可包括聚氨酯树脂、丙烯酸化的聚氨酯树脂、聚(甲基)丙烯酸酯聚合物(丙烯酸类聚合物)、聚酯树脂、丙烯酸化的聚酯树脂和醇酸树脂。水性面漆涂料组合物14还可包含含多于一种水混溶性成膜基料的基料体系。

[0089] 可例如通过聚合、缩聚和/或加聚反应而物理干燥和/或化学交联所述至少一种水混溶性成膜基料。可化学交联的水混溶性成膜基料可含有相应的可交联官能团。合适的官能团可包括例如羟基、氨基甲酸酯基、异氰酸酯基、乙酰乙酰基、不饱和基团如(甲基)丙烯酰基、环氧基、羧基和氨基。所述至少一种水混溶性成膜基料可与交联剂配对或者包含交联剂。交联剂可含有可在固化42(图5)期间提供交联的互补反应性官能团。例如，含羟基的聚合物和氨基塑料(例如三聚氰胺)交联剂可与可化学交联的水混溶性成膜基料一起使用。

[0090] 包含氨基塑料交联剂的实施方案可进一步包含强酸催化剂以促进水性面漆涂料组合物14的固化42。该类催化剂可包括例如对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸，酸式磷酸苯酯、马来酸单丁酯、磷酸丁酯和羟基磷酸酯。强酸催化剂也可例如用胺封闭。

[0091] 所述至少一种水混溶性成膜基料可包含离子和/或非离子基团，例如羧基和聚氧化乙烯链段。羧基的合适中和剂为碱性化合物，例如叔胺，例如三乙胺、二甲基乙醇胺和二乙基乙醇胺。替代或者额外地，水性面漆涂料组合物14还可包含一种或多种外部乳化剂。外部乳化剂可将所述水混溶性成膜基料分散在水性面漆涂料组合物14中。

[0092] 在一个非限制性实例中，所述水混溶性成膜基料为聚氨酯水分散体。聚氨酯水分散体可通过借助一种或多种外部乳化剂将疏水性聚氨酯乳化在水中而制备。聚氨酯水分散体也可通过引入亲水基团而被制备成可自分散的。一种赋予水混溶性或分散性的技术可包括使用胺将羧酸基团转化成阴离子基团以形成阴离子聚氨酯分散体。另一种赋予水混溶性的技术可包括首先使叔氨基醇与含有游离异氰酸酯官能团的预聚物反应，然后用酸中和反应产物以形成阳离子聚氨酯分散体。另一种技术可包括用水溶性长链聚醚来改性具有游离异氰酸酯官能团的预聚物以形成非离子聚氨酯分散体。

[0093] 或者，水性面漆涂料组合物14可包含混杂聚氨酯-聚丙烯酸酯分散体作为水混溶性成膜基料。所述混杂聚氨酯-聚丙烯酸酯分散体可通过在聚氨酯水分散体中乳液聚合乙烯基聚合物，即聚丙烯酸酯而制备。或者，所述混杂聚氨酯-聚丙烯酸酯分散体可作为二次分散体制备。

[0094] 水性面漆涂料组合物14可包含以约0.01-约30重量份，例如约0.1-约20重量份的量存在的钝化颜料浆12，基于100份水混溶性成膜基料。即，掺混40可包括将基于100重量份所述至少一种水混溶性成膜基料为约10-约30重量份的钝化颜料浆12加入水中。

[0095] 水性面漆涂料组合物14可进一步包含流变调节剂和/或成膜剂，例如胶态层状硅酸盐。例如，胶态层状硅酸盐可为水性面漆涂料组合物14提供稳定性并调节水性面漆涂料组合物14的触变性剪切敏感粘度。胶态层状硅酸盐可由无机矿物质合成制备，并且可具有

胶体、凝胶或溶胶形式。合适的胶态层状硅酸盐可以以商品名 **Laponite®** 由德国 Wesel 的 Byk-Chemie GmbH 商购获得。因此,方法 20 可进一步包括将胶态层状硅酸盐、钝化颜料浆 12、水和所述至少一种水混溶性成膜基料掺混 40 以形成水性面漆涂料组合物 14。

[0096] 水性面漆涂料组合物 14 还可包含其他颜料和填料。其他颜料和填料的非限制性实例可包括无机颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、炭黑、赭石、黄土、棕土、赤铁矿、褐铁矿、氧化铁红、透明氧化铁红、氧化铁黑、氧化铁棕、氧化铬绿、铬酸锶、磷酸锌、二氧化硅如热解法二氧化硅、碳酸钙、滑石、重晶石、亚铁氰化铁铵(普鲁士蓝)和群青;以及有机颜料,例如金属化和非金属化的偶氮红、喹吖啶酮红和紫、苝红、铜酞菁蓝和绿、咔唑紫、单芳基和二芳基黄、苯并咪唑酮黄、甲苯基橙、萘酚橙,基于二氧化硅和氧化铝或氧化锆的纳米颗粒。

[0097] 颜料可分散在树脂或聚合物中,或者可存在于包含颜料分散剂(例如已描述类型的水混溶性成膜基料树脂)的颜料体系中。可使颜料和分散树脂、聚合物或分散剂在足以将任何附聚的颜料破碎成初级颜料颗粒并用所述分散树脂、聚合物或分散剂润湿颜料颗粒表面的剪切下接触。附聚物的破碎和初级颜料颗粒的润湿可提供颜料稳定性和稳定的颜色。

[0098] 颜料和填料可以以基于 100 重量份水性面漆涂料组合物 14 为小于或等于约 60 重量份的量存在于水性面漆涂料组合物 14 中。例如,颜料和填料可以以约 0.5-50 重量份,或约 1-约 30 重量份,或约 2-约 20 重量份,或约 2.5-约 10 重量份的量存在于水性面漆涂料组合物中,基于 100 重量份水性面漆涂料组合物 14。存在于水性面漆涂料组合物 14 中的颜料和填料的量可根据颜料的装饰性 (make-up) 和性质、由水性面漆涂料组合物 14 形成的固化膜 18 的期望颜色的深度、固化膜 18 的金属和/或珠光效应的强度和/或颜料的分散性选择。

[0099] 水性面漆涂料组合物 14 还可包含添加剂组分,例如但不限于表面活性剂,稳定剂,分散剂,粘合增进剂,紫外光吸收剂,受阻胺光稳定剂,苯并三唑类或 N,N'-二苯基乙二酰胺类,自由基清除剂,滑爽添加剂,消泡剂,反应性稀释剂,润湿剂如硅氧烷、氟化合物、羧酸单酯、磷酸酯、聚丙烯酸及其共聚物如聚丙烯酸丁酯和聚氨酯,粘合增进剂如三环癸烷二甲醇,流动调节剂,成膜助剂如纤维素衍生物,以及流变调节添加剂如无机页硅酸盐,例如硅酸铝镁以及蒙脱石型页硅酸钠镁和钠-镁-氟-锂。水性面漆涂料组合物 14 可包含一种该添加剂或该添加剂的组合。

[0100] 水性面漆涂料组合物 14 可适于涂覆汽车部件和基材 44(图 6),并且可适用于初始涂装和汽车重涂应用。此外,水性面漆涂料组合物 14 可表征为单涂涂料组合物,并且可构造成作为单一的均匀着色层施加至基材 44。或者,水性面漆涂料组合物 14 可表征为底色漆/清漆涂料组合物,并且可构造成作为两个不同的层(即,下方的高度着色层或底色漆层以及很少着色或不着色的上层或清漆层)施加至基材 44 上。底色漆/清漆涂料组合物可赋予较高水平的光泽度和颜色深度。

[0101] 与不在树脂存在下形成的对比钝化颜料浆相比,钝化颜料浆 12 可表现出优异的性能,例如优异的抗沉降性。不希望被理论所限制,在树脂存在下形成钝化颜料浆 12 可改变钝化颜料浆 12 的流变性。

[0102] 因此,再次参考形成水性面漆涂料组合物 14 的方法 20,方法 20 可进一步包括在掺混 40 之前,将钝化颜料浆 12 在容器 48(图 2)中连续储存 46 超过 15 天而不搅动钝化颜料浆 12。即,如图 2 最佳显示的那样,钝化颜料浆 12 在不搅拌的情况下连续储存超过 15 天可能不会过度沉降。

[0103] 更特别地,容器48可以具有体积,并且方法20可进一步包括将钝化颜料浆12在容器48中连续储存46超过30天,从而使得钝化颜料浆12沉降以限定出基本上不含多个薄片24的第一部分50(图2)和包含多个薄片24的第二部分52(图2),并且进一步地,其中第二部分52占据该体积的大于或等于75%。即,第一部分50可能不占据容器48底部的四分之三的体积,即钝化颜料浆12在储存时可能不会发生需要再次搅拌的过量或有害的沉降。因此,钝化颜料浆12表现出优异的抗沉降性,即多个薄片24在不搅拌的情况下连续储存超过15天可能不会有害地从溶液中沉降出来。因此,钝化颜料浆12可在形成水性面漆涂料组合物14之前形成或制备,但可随时间储存,这可降低与形成水性面漆涂料组合物14有关的生产和物流成本。

[0104] 方法20还可进一步包括在掺混40之前,将钝化颜料浆12暴露于水而不腐蚀钝化颜料浆12。即,第一层32和第二层38可为钝化颜料浆12的多个薄片24提供在含水环境中的优异腐蚀防护。

#### [0105] 形成水性面漆涂层体系16

[0106] 现在参照图5,形成水性面漆涂层体系16(图6)的方法30包括上文所述的组合22、混合28、反应36和掺混40。方法30进一步包括将由水性面漆涂料组合物14形成的膜施加56至基材44上。施加56可包括例如喷涂、浸涂、辊涂、幕式淋涂、刮涂、铺展、浇注、浸入(dipping)、浸渍(impregnating)、滴流、滚动及其组合。对于其中基材44例如为车身面板的汽车应用,施加56可包括将水性面漆涂料组合物14喷涂至基材44上。合适的喷涂的非限制性实例可包括压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋转、静电喷涂、热空气喷涂及其组合。在施加56期间,基材44可处于静止状态,并且可将施加设备设置成将水性面漆涂料组合物14施加至可运动的基材44上。或者,基材44如卷材可运动,且施加设备可相对于基材44处于静止状态。

[0107] 合适基材44的非限制性实例包括金属基材,例如裸钢、磷酸盐化的钢、镀锌钢或铝;和非金属基材,例如塑料和复合材料。基材44还可包括由其他涂料组合物形成的层,例如由电沉积的底漆涂料组合物、头二道混合底漆涂料组合物和/或底色漆涂料组合物形成的层,无论是固化的还是未固化的。

[0108] 例如,可将基材44预处理以包括由电沉积(电涂)底漆涂料组合物形成的层。电沉积底漆涂料组合物可为用于机动车涂覆操作的任何电沉积底漆涂料组合物。电沉积底漆涂料组合物可具有约10-约35μm的干膜厚度,并且可通过在约135-约190°C的温度下烘烤约15-约60分钟而固化。电沉积底漆涂料组合物的非限制性实例可以以商品名

**CathoGuard®**由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0109] 该类电沉积底漆涂料组合物可包括水分散体或乳液,其包含在水中或水和有机共溶剂的混合物中具有离子稳定化(例如盐化胺基)的主要成膜环氧树脂。所述主要成膜树脂可用在一定条件下,例如在加热时可与主要成膜树脂的官能团反应,从而固化由电沉积底漆涂料组合物形成的层的交联剂乳化。交联剂的合适实例包括但不限于封闭的多异氰酸酯。电沉积底漆涂料组合物可进一步包含一种或多种颜料、催化剂、增塑剂、聚结助剂、消泡助剂、流动调节剂、润湿剂、表面活性剂、紫外光吸收剂、受阻胺光稳定剂化合物、抗氧化剂和其他添加剂。

[0110] 再次参照图5,方法30还包括固化42该膜以形成水性面漆涂料组合物14。固化42可

包括例如干燥水性面漆涂料组合物14,从而使得任何溶剂和/或水中的至少一些在蒸发阶段从膜中移除。干燥可包括在约室温至约80°C的温度下加热膜。随后,可将膜例如在汽车初始设备制造商涂装所用的条件下,例如在约30-约200°C,或约40-约190°C,或约50-约180°C的温度下烘烤约20分钟至约10小时,例如约20-约30分钟的时间(对于相对较低的烘烤温度)和约1-约10小时的时间(对于相对较高的烘烤温度)。在一个实例中,可将所述膜在约30-约90°C的温度下固化约1小时的时间。

[0111] 此外,固化42可不在施加56之后立即进行。相反,固化42可包括使所述膜静置或“闪蒸”。即,可将所述膜在一定的静置时间或“闪蒸”时间后固化。静置时间允许水性面漆涂料组合物14例如流平和脱挥发分,从而使得任何挥发性成分如溶剂可蒸发。该静置时间可通过将膜暴露于升高的温度或降低的湿度而辅助或缩短。水性面漆涂料组合物14的固化42可包括在强制通风烘箱中加热所述膜或者用红外灯辐照所述膜。

[0112] 所得的固化膜18(图6)可具有约5-约75μm,例如约30-约65μm的厚度,这取决于例如固化膜18的所需颜色或连续性。此外,由水性面漆涂料组合物14形成的固化膜18可显示出金属和/或珠光外观。

[0113] 因此,水性面漆涂层体系16可包括基材44和由水性面漆涂料组合物14形成且位于基材44上的固化膜18。因此,方法30还可包括在固化42之后使固化膜18暴露于光中而不导致固化膜18光降解。即,钝化颜料浆12的第一层32和第二层38可提供由水性面漆涂料组合物14形成的固化膜18,其在暴露于选自紫外光、可见光和/或红外辐射的波长时具有优异的光降解防护。当多个薄片24由TiO<sub>2</sub>涂覆的云母形成时,该特性可能是特别有利的。

[0114] 因此,钝化颜料浆12或分散体可用于初始涂装用涂料组合物和汽车重涂涂料组合物中,例如多层金属涂料体系,其例如包含至少一种金属底色漆和至少一种位于所述至少一种金属底色漆上的清漆,其中底色漆使用钝化颜料浆12制备。

[0115] 合适的清漆涂料组合物的非限制性实例可包括聚(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯基聚合物和聚氨酯。例如,清漆组合物可包含氨基甲酸酯和/或羟基官能的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物。对于包含具有羟基和/或氨基甲酸酯官能团的聚合物的实施方案,交联剂可为氨基塑料树脂。

[0116] 本公开内容的方法10、20、30提供了钝化颜料浆12,其表现出优异的储存稳定性以及抗沉降性和抗降解性。特别地,所述多个薄片24的外观可不随时间而被水和/或光劣化,并且所述多个薄片24可基本上不含位于表面26上的水合氧化物层。因此,钝化颜料浆12的所述多个薄片24不随时间褪色和/或降低的角异色性效果。此外,包含钝化颜料浆12的水性面漆涂料组合物14是稳定的,并且形成水性面漆涂层体系16的耐久固化膜18。

[0117] 尽管已经详细描述了用于实施本公开内容的最佳模式,然而本公开内容所涉及的领域的普通技术人员将知晓在所附权利要求的范围内实施本公开内容的各种替代设计和实施方案。

[0118] 以下实施例意在阐述本公开内容,并且不以任何方式视为限制本公开内容的范围。

## 实施例

[0119] 实施例1—在树脂存在下形成的钝化颜料浆

[0120] 为了制备实施例1的钝化颜料浆,将组分A-H以表1中所列的量组合。具体地,将76克组分A、75克组分B、76.7克组分C、2.76克组分D、2.79克组分E和11.9克组分F在玻璃烧杯中在用桨叶以1,200转/分钟搅拌下组合30分钟以形成第一混合物。在搅拌30分钟后,将30.3克组分A和26.1克组分G与第一混合物在用桨叶以1,200转/分钟搅拌下混合90分钟以形成第二混合物。在反应90分钟后,使0.53克组分H与第二混合物在搅拌下反应60分钟以形成实施例1的钝化颜料浆。

[0121] 将实施例1的钝化颜料浆从玻璃容器中取出并倒入100ml玻璃量筒中。目视监测实施例1钝化颜料浆的沉降。更具体地,实施例1的钝化颜料浆随着时间的推移而沉降,从而限定出基本上不含组分C的多个薄片的第一部分和包含组分C的多个薄片的第二部分。以表5中所列的数个时间间隔测量第二部分的体积。

[0122] 表1.实施例1的钝化颜料浆组合物

组分	重量(克)
丁基溶纤剂(A)	76
聚酯树脂(B)	75
Metallux 2156(C)	76.7
丁胺(D)	2.76
二甲基乙醇胺(E)	2.79
水(F)	11.9
TEOS(G)	26.1
Silquest® A-187(H)	0.53

[0123]

[0124] 组分A为2-丁氧基乙醇,其可以以商品名Butyl Cellosolve™由密歇根Midland的Dow Chemical Company商购获得。

[0125] 组分B为由二聚脂肪酸、己二醇、新戊二醇、六氢邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐制备的聚酯树脂,其酸值为32。组分B包含稀释在乙二醇丁醚和水中的65%树脂固体。

[0126] 组分C为铝浆料颜料,其包含由铝形成并且具有银元形状的多个未包封的薄片。其具有71%的铝含量,且可以以商品名Stapa® Metallux 2156 Aluminum Paste由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。

[0127] 组分D为正丁胺,且可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0128] 组分E为N,N-二甲基乙醇胺,且可以以商品名Lupragen®由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0129] 组分F为去离子水。

[0130] 组分G为原硅酸四乙酯,其可以以商品名Silbond®由密歇根Weston的Silbond Corporation商购获得。

[0131] 组分H为具有环氧基和三甲氧基硅烷官能团的有机硅烷,其可以以商品名Silquest® A-187由俄亥俄Columbus的Momentive Performance Materials, Inc.商购获得。

[0132] 对比实施例2—不在树脂存在下形成的对比颜料浆

[0133] 为了制备对比实施例2的对比颜料浆,将组分F,G和J,K,M,N和P以表3中所列的量在装有回流冷凝器和搅拌器的烧瓶中组合。具体地,将95克组分K分散在310ml组分J中以形成第一分散体,将第一分散体加热至沸点。然后,将20克组分G加入到第一分散体中以形成第二分散体。在短时间后,将13g组分F添加到第二分散体中,从而形成第三分散体。随后,将组分M经由Dosimat经3小时的时间以使得在此时间内获得并保持pH为8.7的速率引入第三分散体中。随后,再继续反应3小时,然后将1克组分N和0.5克组分P的混合物加入到第三分散体中以形成第四分散体。将第四分散体在冷却下搅拌过夜,第二天抽滤,从而形成对比实施例2的对比颜料浆。

[0134] 将对比实施例2的对比颜料浆倒入100ml玻璃量筒中。目视监测对比实施例2的对比颜料浆的沉降。更具体地,对比实施例2的对比颜料浆随时间的推移而沉降,从而限定出基本上不含组分K的多个薄片的第一部分和包含组分K的多个薄片的第二部分。以表5中所列的数个时间间隔测量第二部分的体积。

[0135] 表2. 对比实施例2的颜料浆组合物

组分	重量(克)
异丙醇(J)	310
PalioChrom® L2000(K)	95
TEOS(G)	20
水(F)	13
25%氨, 至pH 9.1(M)	0.1
OCTEO(N)	1
AMMO(P)	0.5

[0136]

[0137] 组分J为异丙醇,其可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0138] 组分K为铝浆料颜料,其包含多个由铝形成、涂覆有氧化铁且具有银元形状和金色的薄片,且可以以商品名为 **Paliocrom**® L2000由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0139] 组分G为原硅酸四乙酯,且可以以商品名 **Silbond**® 由密歇根Weston的Silbond Corporation商购获得。

[0140] 组分F为去离子水。

[0141] 组分M为25%浓度的氨水溶液,其可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0142] 组分N为单体型中链烷基官能的硅烷,其可以以商品名 **Dynasylan**® OCTEO由德国Essen的Evonik Industries AG商购获得。

[0143] 组分P为包含反应性伯胺和可水解的无机甲氧基甲硅烷基的双官能有机硅烷,其可以以商品名 **Dynasylan**® AMMO由德国Essen的Evonik Industries AG商购获得。

[0144] 表3. 对比实施例2的颜料浆组合物

<u>组分</u>	<u>重量(克)</u>	<u>重量%, 基于对比颜料浆的总重量</u>
<b>J</b>	<b>310</b>	<b>70.78</b>
<b>K</b>	<b>95</b>	<b>21.69</b>
<b>G</b>	<b>20</b>	<b>4.57</b>
<b>F</b>	<b>13</b>	<b>2.97</b>
<b>M</b>	<b>0.1</b>	<b>-</b>
<b>N</b>	<b>1</b>	<b>0.22</b>
<b>P</b>	<b>0.5</b>	<b>0.11</b>

[0146] 对比实施例3—不在树脂存在下形成且随后与树脂混合的对比包封颜料

[0147] 为了制备对比实施例3的对比颜料浆,将组分B、R、E和Q以表4中所列的量组合。具体地,将107克组分R、76克组分B、104克组分R和3.8g组分E于组分F中的20%溶液一起混合,从而形成对比实施例3的对比颜料浆。

[0148] 将对比实施例3的对比颜料浆倒入100ml玻璃量筒中。目视监测对比实施例3的对比颜料浆的沉降。更具体地,对比实施例3的对比颜料浆随着时间的推移而沉降,从而限定了基本上不含组分R的多个薄片的第一部分和包含组分R的多个薄片的第二部分。以表5中所列的数个时间间隔测量第二部分的体积。

[0149] 组分R为铝浆料颜料,其包含多个由铝形成且具有银元形状和二氧化硅无机涂层的薄片。其具有56%的铝含量,且可以以商品名**Hydrolan® 2156 Aluminum Paste**由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。

[0150] 组分Q为二丙二醇丙基醚,其可以以商品名**DOWANOL® DPnP**由密歇根州Midland的The Dow Chemical Company商购获得。

[0151] 表4. 对比实施例3的颜料浆组合物

<u>组分</u>	<u>重量(克)</u>
<b>二丙二醇丙基醚(Q)</b>	<b>117</b>
<b>聚酯树脂(B)</b>	<b>76</b>
<b>Hydrolan 2156(R)</b>	<b>104</b>
<b>20% DMEOA(E)于DI水中的溶液(F)</b>	<b>3.8</b>

[0153] 沉降评价

[0154] 表5. 实施例1的钝化颜料浆以及对比实施例2和3的颜料浆的沉降

<u>沉降时间间隔(天)</u>	<u>实施例1: 第一部分的体积(ml)</u>	<u>对比实施例2: 第一部分的体积(ml)</u>	<u>对比实施例3: 第一部分的体积(ml)</u>
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>1</b>	<b>0</b>	<b>60</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>60</b>	<b>42</b>

[0156] 如表5所示,实施例1的钝化颜料浆的第一部分的体积比对比实施例2和3的对比颜

料浆的相应第一部分更小。因此,实施例1的钝化颜料浆显示出比对比实施例2和3的对比颜料浆更高的抗沉降性。实施例1的钝化颜料浆在组分B(即树脂)的存在下形成,而对比实施例2和3的对比颜料浆不在组分B的存在下形成。例如,对于对比实施例3,仅在组分C被由二氧化硅形成的第一层包封之后才添加组分B。因此,当钝化颜料浆通过在树脂存在下将组分C的多个薄片混合和反应,即包封和处理组分C的多个薄片时,抗沉降性提高。

[0157] 浆料实施例4-7—使用各种树脂类型的钝化颜料浆

[0158] 实施例4—在聚醚树脂中反应的原硅酸酯

[0159] 为了制备实施例4的钝化颜料浆,将各组分以表6中所列的量组合。具体地,将270.2克组分A、91.2克组分S、188.1克组分T、6.1克组分E、9.3克组分D和17.2克组分F在搅拌下组合30分钟。在搅拌30分钟后,在搅拌下将48.6克组分G与第一混合物混合。在搅拌90分钟后,再加入19.4克组分G。在搅拌60分钟后,再加入9.8克组分G。在90分钟后,加入1.5克组分H。在额外的60分钟后,加入164.1克组分B和1.4克组分U,从而形成实施例4的钝化颜料浆。在储存3天后,第二部分的体积小于总体积的10%。

[0160] 表6. 实施例4的钝化颜料浆组合物—聚醚树脂

组分	重量
丁基溶纤剂(A)	270.2
聚醚树脂(S)	91.2
Metallux 2192(T)	188.1
二甲基乙醇胺(E)	6.1
丁胺(D)	9.3
水(F)	17.2
TEOS(G)	48.6
TEOS(G)	19.4
TEOS(G)	9.8
Silquest® A187(H)	1.5
聚酯树脂(B)	164.1
Rheovis® AS1130溶液(U)	1.4

[0161]

[0162] 组分S为通过将氧化丙烯加成至丙二醇核而形成的聚丙二醇多元醇,其羟基值为102-112mg KOH/g,酸值为0.04,标称分子量为1,000g/mol,其可以以商品名**Pluracol®** P1010由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0163] 组分T为铝浆料颜料,其包含多个由铝形成并具有银元形状的薄片。其具有53%的铝含量,且可以以商品名**Stapa® Metallux 2192 Aluminum Paste**由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。

[0164] 组分U为10重量% **Rheovis® AS1130**和90%去离子水的溶液。**Rheovis® AS1130**可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0165] 实施例5—在氨基塑料树脂中反应的原硅酸酯

[0166] 为了制备实施例5的钝化颜料浆,将各组分以表7中所列的量组合。具体地,将

193.4克组分A、126.8克组分V、150.9克组分T、4.9克组分E、7.5克组分D和1.3克组分F在搅拌下组合30分钟。在搅拌30分钟后，在搅拌下将38.9克组分G与第一混合物混合。在搅拌90分钟后，再加入15.5克组分G。在搅拌60分钟后，再加入7.9克组分G。在90分钟后，加入1.2克组分H。在额外的60分钟后，加入131.6克组分B和1.1克组分U，从而形成实施例5的钝化颜料浆。在储存3天后，第二部分的体积小于总体积的5%。

[0167] 表7. 实施例5的钝化颜料浆组合物—氨基塑料树脂

组分	重量
丁基溶纤剂(A)	193.4
氨基塑料树脂(V)	126.8
Metallux 2192(T)	150.9
二甲基乙醇胺(E)	4.9
丁胺(D)	7.5
水(F)	1.3
TEOS(G)	38.9
TEOS(G)	15.5
TEOS(G)	7.9
Silquest® A187(H)	1.2
聚酯树脂(B)	131.6
Rheovis® AS1130溶液(U)	1.1

[0168]

[0169] 组分V为Resimene AQ2609，一种获自瑞士Rolle的Ineos Melamine的商品三聚氰胺-甲醛树脂。

[0170] 实施例6—在丙烯酸类树脂中反应的原硅酸酯

[0171] 为了制备实施例6的钝化颜料浆，将各组分以表8中所列的量组合。具体地，将222.2克组分A、151.7克组分W、192.4克组分T、17.4克组分D和12.0克的组分F在搅拌下组合30分钟。在搅拌30分钟后，在搅拌下将50.0克组分G与第一混合物混合。在搅拌90分钟后，再加入20.0克组分G。在搅拌60分钟后，再加入10.0克组分G。在90分钟后，加入1.5克组分H。在额外的60分钟后，加入1.5克组分U，从而形成实施例6的钝化颜料浆。在储存3天后，第二部分的体积小于总体积的5%。

[0172] 表8. 实施例6的钝化颜料浆组合物—丙烯酸类树脂

组分	重量
丁基溶纤剂(A)	222.2
Acrylic resin(W)	151.7
Metallux 2192(T)	192.4
丁胺(D)	17.4
水(F)	12.0
TEOS	50.0

[0173]

[0174]

<b>TEOS</b>	<b>20.0</b>
<b>TEOS</b>	<b>10.0</b>
<b>Silquest® A187(H)</b>	<b>1.5</b>
<b>Rheovis® AS1130溶液(U)</b>	<b>1.5</b>

[0175] 组分W为丙烯酸、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯的共聚物,其酸值为46,羟基值为90。其以68%固体溶解在丁基溶纤剂中。

[0176] 实施例7—在氨基塑料和聚酯树脂的共混物中反应的原硅酸酯

[0177] 为了制备实施例7的钝化颜料浆,将各组分以表9中所列的量组合。具体地,将96.5克组分A、98.4克组分C、33.1克组分G、71.1克组分B、68.6克组分V、4.3克组分D、1.1克组分E和4.1克组分F在搅拌下组合。尽管在树脂之前加入反应性原硅酸酯(组分G),然而直到添加催化剂(组分D、E和F),原硅酸酯才开始反应。在搅拌120分钟后,加入0.7克组分H。在额外的60分钟后,实施例7的钝化颜料浆完成。在储存3天后,第二部分的体积小于总体积的15%。

[0178] 表9.实施例7的钝化颜料浆组合物—氨基塑料和聚酯树脂的混合物

[0179]

<b>组分</b>	<b>重量</b>
<b>丁基溶纤剂(A)</b>	<b>96.5</b>
<b>Metallux 2156(C)</b>	<b>98.4</b>
<b>TEOS(G)</b>	<b>33.1</b>
<b>聚酯树脂(B)</b>	<b>71.1</b>
<b>氨基塑料树脂(V)</b>	<b>68.6</b>
<b>丁胺(D)</b>	<b>4.3</b>
<b>二甲基乙醇胺(E)</b>	<b>1.1</b>
<b>水(F)</b>	<b>4.1</b>
<b>Silquest® A187(H)</b>	<b>0.7</b>

[0180] 对比实施例8—不在树脂存在下形成且随后与树脂混合的对比包封颜料

[0181] 为了制备对比实施例8的对比颜料浆,将组分B、A和Y以表10中所列的量组合。具体地,将66.9克组分A、37g组分B、93.9g组分Y和5.8g组分E于水中的20%溶液掺混在一起,从而形成对比实施例8的对比颜料浆。在储存3天后,第二部分的体积大于总体积的50%。

[0182] 表10.对比实施例8的颜料浆组合物

[0183]

<b>组分</b>	<b>重量</b>
<b>丁基溶纤剂(A)</b>	<b>66.9</b>
<b>聚酯树脂(B)</b>	<b>37.0</b>
<b>Hydrolan® 2192(Y)</b>	<b>93.9</b>
<b>20% DMEA(E)水溶液</b>	<b>5.8</b>

[0185] 组分Y为铝浆料颜料,其包含多个由铝形成且具有银元形状和二氧化硅无机涂层的薄片,并且可以以商品名 **Hydrolan® 2192 Aluminum Paste** 由德国Hartenstein的Eckart GmbH商购获得。

[0186] 底色漆实施例9-12和对比底色漆实施例13—由实施例4-7和对比实施例8的钝化浆料制备

[0187] 为了形成实施例9-12的水性底色漆涂料组合物,将实施例4-7和对比实施例8的颜料浆加入到树脂和添加剂预混物中。所述预混物通过将各材料一表11中所列的量混合而制备。在混合树脂和添加剂预混物之后,将实施例4-7和对比实施例8中制得的浆料以表11中所列的量加入。然后用二甲基乙醇胺(组分E)将底色漆组合物调节至pH 8.2,并用水(组分F)将粘度调节至在380s<sup>-1</sup>剪切速率下80厘泊。

[0188] 表11. 使用浆料4-7和对比浆料8的底色漆组合物

组分	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	对比实施例13
3.5% Laponit溶液(AG)	281.2	287.7	287.5	283.9	387.1
聚氨酯树脂(Z)	357.4	365.7	365.5	361.0	500.0
水(F)	7.9	8.1	8.1	7.9	
PUR丙烯酸类(AA)	60.3	61.7	61.6	61.2	64.5
2-乙基己醇(AB)	13.7	13.7	13.7	13.7	
丁基溶纤剂(A)					12.0
Rheovis® PU 1250溶液(AC)	11.0	11.2	11.2	11.0	
水(F)	17.8	18.1	18.2	17.8	
Rheovis® AS 1130溶液(U)	98.0	100.3	103.2	102.5	
水(F)	25.4	26.0	26.0	25.7	
BYK 347(AD)	7.4	7.5	7.5	7.4	4.6
Pluracol P1010(S)		17.5	17.5	17.5	
Resimene HM2608(AE)	51.3		52.4		50.2
Tinuvin 1130(AF)					3.8
实施例4的浆料	268.0				
实施例5的浆料		221.1			
实施例6的浆料			213.2		
实施例7的浆料				283.4	
对比实施例8的浆料					165.0

[0189] [0190] 组分Z是酸值为23、重均分子量为15,000道尔顿的二聚脂肪酸基聚氨酯树脂的28%固体溶液,其进一步由美国专利4,791,168描述。

[0191] 组分AA为由美国专利6,001,915描述的PUR-丙烯酸混杂树脂。

[0192] 组分AB为溶剂2-乙基己醇,其可由密歇根Midland的The Dow Chemical Company商购获得。

[0193] 组分AC为含有50%丁基溶纤剂(组分A)和50% **Rheovis® PU 1250** (HEUR增稠剂)的溶液。其可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0194] 组分AD为硅氧烷润湿添加剂BYK 347。其可由德国Wesel的BYK-Chemie GmbH商购获得。

[0195] 组分AE为水混溶性成膜基料,其可以以商品名**Resimene® HM 2608**由瑞士Rolle的Ineos Melamines商购获得。

[0196] 组分AF为**Tinuvin® 1130**,一种UV光吸收剂。其可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0197] 组分AG为胶态层状硅酸盐溶液,其包含92.7重量份的组分E、3.5重量份可以以商品名**Laponite<sup>®</sup>** RD由德国Wesel的Byk-Chemie GmbH商购获得的胶态层状硅酸盐,和3.5重量份的**Pluracol<sup>®</sup>** P1010(组分S)。

[0198] 底色漆组合物9-13的评价

[0199] 测试A—放气

[0200] 放气测试通过测量在40°C下在28天的时间内从水基涂料中逸出的氢气量来评价钝化层对铝薄片的有效性。在底色漆减量之后,将250克各样品置于气体洗涤瓶中并贴上气泡计数器。将该装置置于40°C的水浴中28天,并记录气体逸出。小于23毫升的值被认为是通过的。

[0201] 测试B—金属效应

[0202] 金属效应测试评价了涂膜中的铝薄片的角异色性效果。角异色性效果是颜料在涂覆的基材上提供相对于视角的颜色变化的能力。该测试对铝薄片在包封(共包封)过程期间发生的任何附聚敏感。对于该测试,通过以13-18μm的干膜厚度刮涂至电涂钢板上而涂覆各底色漆组合物。将膜在70°C下闪蒸10分钟,然后在烘烤炉中在140°C的温度下固化30分钟。在固化后,用**X-Rite<sup>®</sup>** 测角分光光度计测量各面板。金属效应通过与镜面呈15°处的L\*(亮度)和与镜面呈110°处的L\*之间的差异来计算。金属饰面的L\*(亮度)值在镜面(观察角度等于反射角)附近较高,并且随着观察角度进一步远离镜面而降至较低值。因此,值越高越好。

[0203] 表12.底色漆组合物9-13的评价

[0204]

	测试A	测试B
底色漆	放气(ml)	金属效应
实施例9	6	132
实施例10	10	118
实施例11	8	127
实施例12	未测试	133
对比实施例13	14	125

[0205] 如表12所示,本发明的片状颜料浆具有可接受的耐腐蚀性,这由含有这些浆料的水基涂料中产生的低体积氢气所证明。此外,这些浆料的金属效应也是可接受的。这表明固化膜中的铝薄片颜料具有良好的分离和取向。因此,浆料配方中可包含宽范围的有机树脂,而不损害二氧化硅层的完整性,并且在浆料或底色漆中不引起附聚。此外,与对比浆料相比,在本发明的浆料中观察到沉降的显著改进。

[0206] 实施例14—氧化铁涂覆的铝颜料浆

[0207] 为了制备实施例14的钝化颜料浆,将各组分以表13中所列的量组合。具体地,将66.4克组分A、58.3克组分B、65.8克组分AH、3.7克组分D和8.0克的组分F在搅拌下组合以形成第一混合物。在搅拌30分钟后,在搅拌下将17.7克组分G与第一混合物混合。在搅拌180分钟后,使0.35克组分H与第二混合物在搅拌下反应60分钟,从而形成实施例14的钝化颜料浆。

[0208] 表13.实施例16的钝化颜料浆组合物

[0209]

组分	重量(克)
丁基溶纤剂(A)	66.4
聚酯树脂(B)	58.3
<b>Paliocrom® Orange L2800(AH)</b>	<b>65.8</b>
丁胺(D)	3.7
水(F)	8.0
TEOS(G)	17.7
<b>Silquest® A-187(H)</b>	<b>0.35</b>

[0210] 组分AH为氧化铁涂覆的铝薄片颜料。其固含量为65%，可由新泽西Florham Park的BASF Corporation商购获得。

[0211] 实施例15—二氧化钛涂覆的云母颜料的浆料

[0212] 为了制备实施例15的钝化颜料浆,将各组分以表14中所列的量组合。具体地,将89.4克组分A、58.3克组分B、42.8克组分AI和3.7克组分D在搅拌下组合30分钟以形成第一混合物。在搅拌30分钟后,将19.6克组分G与第一混合物在搅拌下混合。在搅拌180分钟后,将0.35克组分H与第二混合物在搅拌下反应60分钟,从而形成实施例15的钝化颜料浆。

[0213] 表14. 实施例17的包封颜料浆组合物

[0214]

组分	重量(克)
丁基溶纤剂(A)	208.7
聚酯树脂(B)	136.1
<b>Iriodin 225(AI)</b>	<b>99.9</b>
丁胺(D)	8.6
TEOS(G)	45.8
<b>Silquest® A-187(H)</b>	<b>0.8</b>

[0215] 组分AI为二氧化钛涂覆的云母片状颜料。其固含量为100%，可由德国Darmstadt的Merck KGaA商购获得。

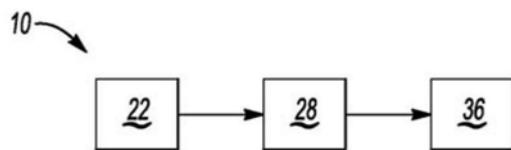


图1

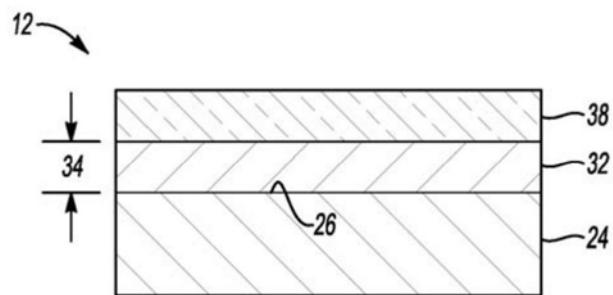


图3

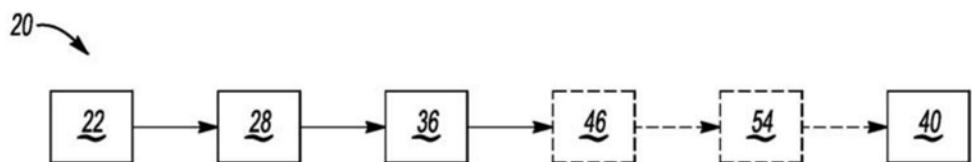


图4

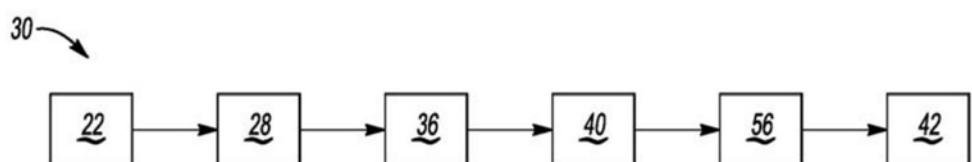


图5

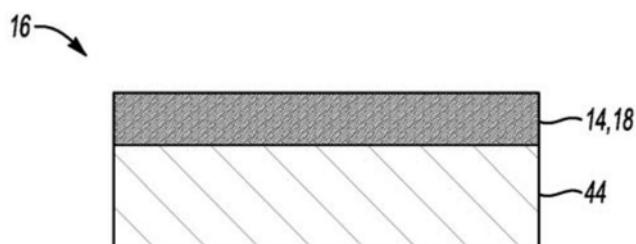


图6

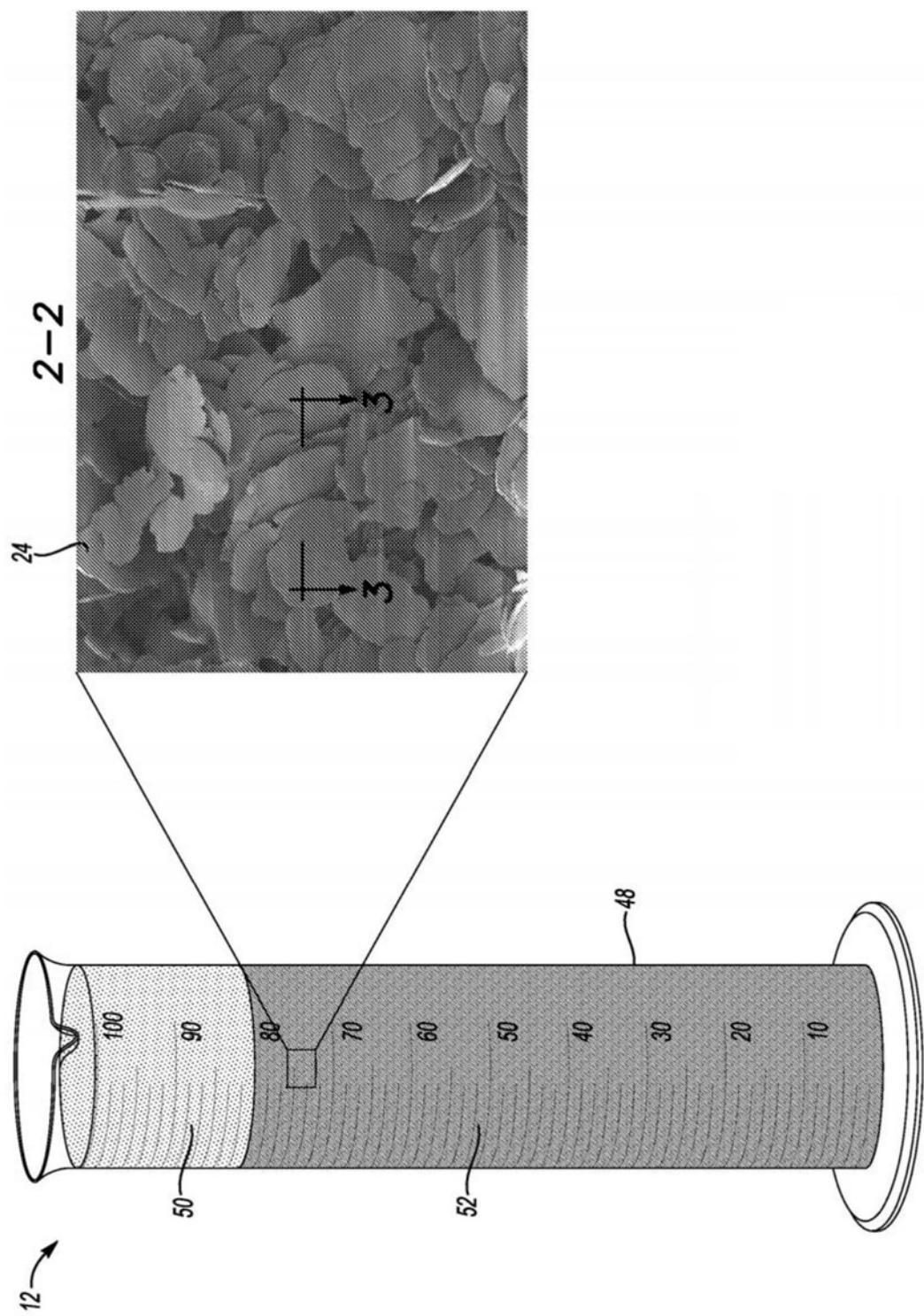


图2