



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101547963 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200780045171. 4

(22) 申请日 2007. 09. 22

(30) 优先权数据

102006053776. 9 2006. 11. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/008262 2007. 09. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/058590 DE 2008. 05. 22

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 F · 扬辛 E · 韦格纳 N · 勒夫

(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.

C08J 7/04 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 123/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0687715 A2, 1995. 12. 20, 说明书第 3 页第 3 行至第 7 页第 1 行.

EP 0687715 A2, 1995. 12. 20, 说明书第 3 页第 3 行至第 7 页第 1 行.

US 6770373 B1, 2004. 08. 03, 说明书全文.

US 4680204 A, 1987. 07. 14, 说明书全文.

审查员 石浩

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

含溶剂的、着色的涂布剂及其用于制备多层涂漆的用途以及改进赋予效果的涂漆的随角异色性的方法

(57) 摘要

本发明涉及着色的涂布剂 (P), 其含有至少一种具有 1 至 800nm 初始粒度的无机颗粒 (N), 至少一种粘结剂 (B), 至少一种赋予颜色和 / 或效果颜料, 以及一种或多种有机溶剂, 其中用稳定剂 (S) 将无机颗粒 (N) 至少部分地改性, 所述稳定剂具有可与无机颗粒 (N) 的表面发生相互作用的基团 (S1) 并具有一种或多种疏水的子结构, 其特征在于, 所述涂布剂还含有至少一种蜡和 / 或蜡状化合物 (W)。本发明还涉及着色的涂布剂用于制备多层涂漆的用途以及所述多层涂漆的用途以及通过施用着色的涂布剂改进多层涂漆的随角异色性的方法。

1. 着色的涂布剂 (P), 其含有
(N) 选自氧化硅的无机颗粒 (N), 其具有 1 至 800nm 的粒度,
(B) 一种或多种粘结剂 (B),
(D) 一种或多种效果颜料,
(E) 一种或多种有机溶剂 (E) 和
(V) 任选地, 一种或多种交联剂 (V),
其中用稳定剂 (S) 将无机颗粒 (N) 至少部分地改性,

所述稳定剂具有至少一种可与无机颗粒 (N) 的表面发生相互作用的基团 (S1), 和具有一种或多种疏水的子结构, 其中所述稳定剂的基团 (S1) 选自: 羟基、羧基、醚、磷酸酯基、膦酸酯基、二膦酸酯基、硫酸酯基或磺酸酯基或含氮的亲水基团或这些基团的混合; 所述疏水的子结构选自: 在分子中具有 5 至 30 个碳原子的饱和和 / 或不饱和的脂肪酸残基; 并且基于稳定剂 (S) 的固体计, 具有 10 至 150mg KOH/g 的羟值和 2 至 50mg KOH/g 的酸值;

其特征在于, 所述涂布剂还含有至少一种蜡和 / 或至少一种蜡状化合物 (W)。

2. 根据权利要求 1 的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 该涂布剂作为蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 含有经改性的和 / 或未经改性的聚烯烃蜡, 和 / 或聚酰胺蜡和 / 或聚丙烯酸酯聚合物和 / 或聚丙烯酸酯共聚产物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 稳定剂 (S) 中所述脂肪酸选自: 羟基戊酸、羟基己酸、羟基硬脂酸、羟基月桂酸及它们的混合。

4. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 所述稳定剂 (S) 含有脂肪酸的酯和 / 或二聚脂肪酸的酯和 / 或三聚脂肪酸的酯。

5. 根据权利要求 4 的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 所述稳定剂 (S) 含有与聚亚烷基二醇形成的脂肪酸的酯和 / 或二聚脂肪酸的酯和 / 或三聚脂肪酸的酯。

6. 根据权利要求 5 的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 所述聚亚烷基二醇是具有 6 至 20 个 C 原子的聚亚烷基二醇。

7. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 以 0.2 至 2.0 重量%的量使用颗粒 (N), 和 / 或以 0.2 至 2.0 重量%的量使用蜡和 / 或蜡状化合物 (W), 每种情况下基于所述着色的涂布剂的总重量和组分 (N) 和 (W) 的固含量计和基于无稳定剂 (S) 的组分 (N) 的重量计, 和 / 或以 3 至 40 重量%的量使用稳定剂 (S), 每种情况下基于颗粒 (N) 的重量计和基于稳定剂 (S) 和颗粒 (N) 的固含量计。

8. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 以这样的量使用颗粒 (N) 和化合物 (W), 即无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量为 0.4 至 4.0%, 每种情况下基于着色的涂布剂的总重量并基于无稳定剂的组分 (W) 和颗粒 (N) 的固含量计。

9. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 以这样的量使用颗粒 (N) 和蜡和 / 或化合物 (W), 即无稳定剂 (S) 的无机颗粒 (N) 对化合物 (W) 的重量比介于 70 : 30 和 30 : 70 之间, 每种情况下基于组分 (N) 和 (W) 的固含量计。

10. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 所述涂布剂还以 3 至 25 重量%的量含有聚合物微粒 (M), 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量和聚合物微粒 (M) 的固含量计。

11. 根据权利要求 1-2 任一项的着色的涂布剂 (P), 其特征在于, 所述固含量为至少 35

重量%，且涂布剂 (P) 具有在 23℃ 下在 3 号福特杯中 16 至 35 秒的流出时间的粘度。

12. 赋予效果和 / 或颜色的涂漆，其由至少一种着色的涂层和任选设置在其上的清漆涂漆构成，其特征在于，该着色的涂层由根据权利要求 1-10 任一项的涂布剂 (P) 制得。

13. 制备根据权利要求 12 的涂漆的方法，其中，施加至少一层着色的涂层 (P) 和任选地将至少一层透明的涂层 (K) 施加到该着色的涂层 (P) 上。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，所述方法在轿车系列涂漆和 / 或生产用车辆的涂漆和 / 或修复涂漆中，用于车体内部或车体外部构件的涂层或者用于船舶制造和飞机制造的构件的涂层或者用于家用设备和电器的构件的涂层。

15. 改进赋予效果的涂漆的随角异色性的方法，其中

I. 将含溶剂的、含效果颜料的如权利要求 1 所述的涂布剂施加到基材上，

II. 由在 I) 中所施加上的涂布剂形成薄膜，

III. 任选地将透明涂布剂施加到由 I) 所形成的薄膜上，并

IV. 将该含效果颜料的涂布剂和任选地施加上的透明涂布剂一起焙烤或者分开焙烤，该过程中在基材上获得经固化的薄膜。

含溶剂的、着色的涂布剂及其用于制备多层涂漆的用途以及改进赋予效果的涂漆的随角异色性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含溶剂的、着色的涂布剂及其用于制备多层涂漆的用途。

[0002] 本发明的主题还在于改进赋予效果的涂漆,尤其是多层涂漆的随角异色性 (Flop) 的方法。

背景技术

[0003] 长久以来公知的含溶剂的涂料,尤其是所谓的底漆料,和用此制得的单层或多层的赋予颜色和 / 或效果的涂漆具有非常好的应用性能。

[0004] 但是,不断增长的市场对技术和美学的要求,尤其是汽车制造商及其客户的要求,需要不断继续发展迄今为止达到的技术和美学水平。

[0005] 尤其必须提供新型涂布剂,其使制备具有特别强地突出的明 - 暗 - 行为 (金属的随角异色性) 的底漆 (Basislackierung) 成为可能。但是,在此不应丧失通过已知的底漆和由此制得的底漆所获得的优点,而是以至少相同的,优选更高的程度保持。

[0006] 出于环保原因,必须进一步提供具有越来越低的溶剂含量并由此具有越来越高的固含量的涂布剂。但是,通常降低溶剂含量导致尤其是所获得的涂漆的视觉性能的恶化,特别是随角异色性的恶化。

[0007] 因此,在文献中建议,在提高固含量时向该涂布剂中添加纤维素乙酰丁酸酯和 / 或固着 (fixieren) 铝颜料的添加剂,例如蜡分散体,以便改进随角异色性。但是,这可能导致出现视觉缺陷,例如打磨斑 (Schleiffflecken)。此外,为了在使用具有高固含量的涂布剂的情况下在高粘度下获得具有特别突出的金属随角异色性的涂层,必须向该涂布剂中添加相当大量的蜡分散体。这又导致所谓的泥裂作用,即在着色的底漆层中形成裂纹。

[0008] 现在由 US-A-4, 522, 958 已知具有高固含量的含溶剂的底漆,其含有 1 至 150nm 粒度的无机颗粒。将该无机颗粒在其表面上用化学键合的、含有碳的分子改性,由此使该无机颗粒基本上变得疏水并亲有机物质。尤其是使用有机溶胶,其中所述颗粒在醇介质中分散。但是除此之外,还描述了有机颗粒,其中将二氧化硅的表面用烷基氯硅烷改性,以便使该颗粒与有机溶剂相容。该经改性的无机微粒根据 US-A-4, 522, 958 在着色的涂布剂中会导致金属效果的改进,而不会使产生的涂层光泽和储存稳定性恶化。

[0009] 在 US-A-4, 522, 958 中所述的涂布剂可除了经改性的无机颗粒外还含有常规的粘结剂,任选地含有交联剂、无机溶剂、颜料以及常规的助剂和添加剂,如催化剂、流平剂、表面活性物质、微粒等。

[0010] 但是在由 US-A-4, 522, 958 已知的涂布剂中不利的是,产生的具有足够随角异色性的涂层仅具有不足的雾度 (灰雾 (Glanzschleier)) 和流动性或者在足够的雾度下具有不足的随角异色性。此外,由 US-A-4, 522, 958 已知的涂布剂经常还具有需要改进的对清漆的粘附性。最后,使用为了改进随角异色性所需的涂布剂通常导致涂布剂粘度升高,以至于为了调节所需的喷射粘度必须添加其它溶剂,但这恰恰是应该避免的。

[0011] 此外,由 US-A-4,677,004、US-A-5,652,470 和 US-A-4,680,204 已知具有高固含量的含溶剂的底漆,其含有具有 1 至 150nm 粒度的无机颗粒。该无机颗粒可任选地经表面改性,以便改进颗粒与成膜树脂或溶剂的相容性。为此,使颗粒在醇介质或者在多元醇中分散并将所述无机颗粒表面的至少一部分用该醇或者多元醇改性。通过添加所述无机颗粒,产生的底漆尤其具有在非水平的平面上改进的流动行为以及针对通过清漆的初始溶解 (**Anlösen**) 改进的耐受性 (“溶穿”(strike-in))。此外,应通过添加无机颗粒改进金属效果。

[0012] 但是,由 US-A-4,677,004、US-A-5,652,470 和 US-A-4,680,204 已知的底漆涂层具有不足的储存稳定性并经常形成斑点。此外,产生的具有足够的随角异色性的涂层仅具有不足的雾度 (灰雾) 和流动性或者在充足的雾度的情况下具有不足的随角异色性。

[0013] 此外,由 EP-B-1 204 701 已知具有改进的耐刮擦性的固化的涂层,其含有至少一种表面活性剂和许多颗粒,其中在该涂层表面区域内的颗粒浓度大于在该涂层的体积范围 (Volumenbereichs) 内的颗粒浓度。该涂层还可以是着色的。然而,在 EP-B-1 204 701 中没有描述如何能够改进着色的涂层的金属随角异色性。

[0014] 最后由 DE-A-101 29 899 已知含溶剂的、着色的涂布剂,其除了胶粘剂和颜料外作为基本成分还含有至少一种平均粒度为 1.0 至 10.0 μm 的无色的、对其余成分基本呈惰性的、透明的或不透明的粉末,其颗粒具有 0.8 至 3.6 gcm^{-3} 的密度,并由此导致具有明显减少的云斑形成 (Wolkenbildung) 的涂层。

[0015] 但是,该在 DE-A-101 29 899 中描述的涂布剂具有相当高比例的有机溶剂,其出于环保的原因是日益不受欢迎的。此外,需要改进的是产生的涂层的金属随角异色性。

[0016] 但是,DE-A-101 29 899 不具有目的,如能够改进底漆的金属随角异色性,并在此同时具有非常好的视觉总体印象 (外观),并没有油漆缺陷,例如不会在随后的清漆涂装时在底漆中形成裂纹。

[0017] 在 DE-A-101 29 899 中所述的涂布剂可作为添加剂还额外含有原始粒度小于 50nm 的纳米颗粒,尤其是亲水性纳米颗粒。但是,在 DE-A-101 29 899 中没有说明是否必须将所述纳米颗粒改性或为了什么目的使用该纳米颗粒。

发明内容

[0018] 本发明任务

[0019] 因此,本发明的任务在于,提供着色的涂布剂,其使得制备具有特别突出的明-暗-行为 (金属的随角异色性 (Flopp)) 的底漆成为可能。尤其是即使在具有更高的固含量的涂布剂的情况下在喷射粘度下该行为也应得到保证。但是,在此不应丧失通过已知的底漆料和由此制得的底漆所获得的优点,而是以至少相同的、优选更高的程度保持。

[0020] 因此,相应的赋予颜色和 / 或效果的底漆应尤其具有良好的雾度,也就是没有灰雾,良好的流平性以及非常好的视觉整体印象 (外观)。此外,该底漆应没有涂漆缺陷,如开裂 (泥裂)、明-暗-阴影 (云斑) 和斑点。此外,产生的涂层应不显出视觉缺陷,例如打磨斑 (Schleiffleck) 并具有令人满意的对清漆的粘附性。

[0021] 此外,该涂布剂应具有良好的储存稳定性,也就是即使在将该涂布剂在 40°C 下储存 28 天的情况下,也既不会出现该涂布剂的性能的明显恶化也不会出现由该经储存的涂

布剂制得的涂层的性能的明显恶化。因此,不会出现该涂布剂的流变学性能的恶化,尤其是不会出现粘度上升,且不会出现斑点形成也不会出现随角异色性的恶化。

[0022] 最后应提供一种方法,以便改进赋予效果的涂漆,尤其是多层涂漆的金属随角异色性。

[0023] 所述任务的解决方案

[0024] 该任务令人惊奇地通过经着色的涂布剂 (P) 得以解决,该涂布剂含有

[0025] (N) 一种或多种无机颗粒 (N),其具有 1 至 800nm,优选 3 至 250nm 和特别优选 4 至 100nm 的粒度,

[0026] (B) 一种或多种粘结剂 (B),

[0027] (D) 一种或多种颜料,

[0028] (E) 一种或多种有机溶剂 (E) 和

[0029] (V) 任选地,一种或多种交联剂 (V),

[0030] 其中用稳定剂 (S) 将无机颗粒 (N) 至少部分地改性,所述稳定剂具有至少一种可与无机颗粒 (N) 的表面发生相互作用的基团 (S1) 和具有一个或多个疏水的子结构,

[0031] 其特征在于,所述涂布剂 (P) 还含有至少一种蜡和 / 或蜡状化合物 (W)。

[0032] 此外,本发明还提供在使用所述着色的涂布剂的情况下制备所述漆料的方法以及所述漆料的用途。

[0033] 最后,本发明还涉及用以改进赋予效果的漆料,尤其是多层涂漆的金属随角异色性的方法。

[0034] 本发明的优点

[0035] 令人惊奇的且不可预料的是,通过根据本发明结合使用 (I) 一种或多种无机颗粒 (N) (该无机颗粒由改性剂 (S) 至少部分地改性) 和 (II) 至少一种蜡和 / 或至少一种蜡状化合物 (W),可提供一种着色的涂布剂,该涂布剂即使在高固含量的情况下在注射粘度下也具有非常好的随角异色性,并且不会丧失通过已知的底漆料和由此制得的底漆层而获得的优点,而是至少在相同的、优选更高的程度上保持该优点。

[0036] 因此,本发明的多层涂漆还具有良好的雾度 (即无灰雾),良好的流平性以及非常好的视觉总体印象 (外观)。此外,该底漆无涂漆缺陷,如开裂 (泥裂)、明 - 暗 - 阴影 (云斑) 和斑点,且不显现打磨斑。

[0037] 此外,该涂布剂具有良好的储存稳定性,也就是即使将该涂布剂在 40℃ 下储存 28 天,该涂布剂和由该经储存的涂布剂制得的涂层的性能,尤其是该涂布剂的流变学性能和所得到的涂层的随角异色性也不会出现明显恶化。

[0038] 最后,本发明的多层涂漆满足通常对汽车漆料所提出的要求,即尤其是具有所要求的清漆粘附性。

[0039] 发明详述

[0040] 着色的涂布剂 (P)

[0041] 无机颗粒 (N)

[0042] 所述着色的涂布剂含有作为本发明主要成分的一种或多种无机颗粒 (N),其具有 1 至 800nm、优选 3 至 250nm、特别优选 4 至 100nm 的粒度。该粒度通常指的是在加入到涂布剂 (P) 之前的分散的颗粒 (N) 的尺寸。

[0043] 优选无机颗粒 (N) 具有 3 至 200nm、尤其是 3 至 30nm 的初始粒度。

[0044] 在本发明的涂布剂中所使用的无机颗粒 (N) 通常基本上是无色的, 尤其是为了不影响涂布剂的色调。

[0045] 所述无机颗粒 (N) 可作为分开的颗粒或以团聚物的形式存在, 但是其中优选使用分开的颗粒。尤其是, 无机颗粒 (N) 首先应容易且稳定地混入到着色的涂布剂中, 以保证令人期望地使用该着色的涂布剂。因此, 无机颗粒 (N) 应历经较长时间 (在汽车漆料领域例如在最高至 12 个月的期间内在最高至 30°C 的温度下储存) 而保持稳定分散, 或者可容易地用通常的颜料混合手段, 例如借助搅拌器, 再分散。

[0046] 优选使用具有 0.8 至 4.5gcm^{-3} 密度的无机颗粒 (N)。

[0047] 无机颗粒 (N) 通常选自主族金属和副族金属的化合物, 优选元素周期表的第三至第五主族金属、第三至第六以及第一和第二副族的金属的化合物, 以及镧系元素的化合物, 尤其是硼、铝、镓、硅、钡、锗、锡、砷、锑、银、锌、钛、锆、钨、钼、铌、钽、钨和铈的化合物, 尤其是铝、硅、钡、银、铈、钛和锆的化合物。

[0048] 优选所述的金属化合物为氧化物、水合氧化物、硫酸盐或磷酸盐。

[0049] 合适的无机颗粒 (N) 优选选自亲水和疏水的, 尤其是亲水的颗粒, 且所述颗粒基于二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锆、硫酸钡和过渡金属 (优选钼和钨) 的多酸和杂多酸。特别优选使用基于二氧化硅和 / 或氧化铝的颗粒, 尤其是热解二氧化硅或胶体二氧化硅。

[0050] 尤其特别优选使用亲水的热解二氧化硅, 其团聚物和聚集体具有链状结构, 且其可通过四氯化硅的火焰水解在氢氧焰中制得。它们例如由 Degussa 公司以牌号 **Aerosil®** 销售。

[0051] 但是, 作为无机颗粒 (N) 还可使用所谓的溶胶, 尤其是有机溶胶。这类溶胶例如描述于 US-A-4, 522, 958, 第 7 栏第 26 行至第 11 栏第 14 行中。在此, 尤其要提到的是基于硅酸的溶胶, 其中使无机颗粒原位地形成, 并在该无机颗粒形成期间和 / 或之后将其用稳定剂 (S) 改性。在此, 所述无机颗粒可借助大量不同的、为本领域技术人员所公知的技术制得。

[0052] 根据本发明有利的是, 将无机颗粒 (N) 以糊状物的形式混入。如果以糊树脂或分散树脂 (Reibharze) 的形式使用含于本发明的涂布剂中的下文所述的粘结剂 (B), 则获得了进一步的优点。尤其是以糊树脂或分散树脂的形式将也用于研磨颜料的粘结剂用于颗粒 (N)。

[0053] 优选以 0.2 至 2.0 重量%, 特别优选 0.5 至 1.5 重量%的量使用颗粒 (N), 每种情况下基于着色的涂布剂的总重量并基于无稳定剂 (S) 的该组分 (N) 的固含量计。

[0054] 稳定剂 (S)

[0055] 对于本发明必要的是, 无机颗粒 (N) 至少部分地由稳定剂 (S) 改性, 所述稳定剂含有至少一种能够与无机颗粒 (N) 的表面发生相互作用的基团 (S1), 和一种或多种疏水子结构。

[0056] 稳定剂 (S) 可通过基团 (S1) 与无机颗粒 (N) 发生相互作用。在此, 所述稳定剂与所述无机颗粒可能仅通过物理力发生相互作用, 但是基团 (S1) 与通常位于无机颗粒表面上的官能团之间的化学反应也可以至少部分地发生。例如, 尤其是亲水的无机颗粒在其表面上具有羟基 (例如在 SiO_2 类型的情况下作为 SiOH - 基团的形式), 该羟基既可在化学上

也可通过物理的相互作用（例如氢桥）与基团（S1）发生相互作用。

[0057] 优选稳定剂的基团（S1）选自羟基、羧基、醚基、磷酸酯基、麟酸酯基、双麟酸酯基、硫酸酯基或磺酸酯基或含氮的亲水基团或上述基团的混合。特别优选的是既含有羟基又含有羧基的稳定剂（S）。此外特别优选的是既含有羟基又含有羧基而且还含有醚基的稳定剂（S）。尤其是使用具有 10 至 150mgKOH/g 的羟值和 2 至 50mgKOH/g 的酸值的稳定剂（S），每种情况下基于稳定剂（S）的固体计。

[0058] 此外，对于本发明必要的是，稳定剂（S）还具有一种或多种疏水子结构。这些疏水残基可与所述涂布剂的有机成分，尤其是与溶剂、粘结剂和化合物（W）发生相互作用。

[0059] 因此，稳定剂（S）可含有尤其是一种或多种具有疏水子结构的有机残基（R1）。此外，一个或多个有机残基（R1）可任选地还具有亲水子结构和 / 或基团（S1）可至少部分地或全部地键合到这些有机残基（R1）上。

[0060] 优选的是，稳定剂（S）的疏水子结构至少部分地选自烷基或烯基，尤其是具有 5 至 50 个 C 原子的烷基或烯基。

[0061] 特别优选将饱和和 / 或不饱和的脂肪酸的残基，尤其是在分子中具有 5 至 30 个碳原子的饱和和 / 或不饱和脂肪酸的残基用作疏水子结构，所述的脂肪酸例如戊酸、己酸、庚酸（**Önanthsäure**）、辛酸、壬酸（**Perlagonsäure**）、癸酸、十一烷基酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、反油酸、花生酸、山嵛酸、木质酸、蜡酸、蜂花酸、亚油酸、蓖麻醇酸（**Ricinensäure**）、蓖麻油酸、亚麻酸、花生四烯酸、鳕鱼酸、 α -桐酸、 α -里卡利酸、 α -帕里拉油酸、蓖麻油酸和羟基依散酸（**Isanolsäure**）及这些脂肪酸的混合物和 / 或所述脂肪酸的相应羟基酸或者它们的混合物。

[0062] 尤其特别优选使用的稳定剂，其含有羟基戊酸、羟基己酸、羟基硬脂酸、羟基月桂酸、蓖麻油酸或它们的混合物的残基。

[0063] 此外，适合的还有二聚脂肪酸和三聚脂肪酸及其混合物的相应残基，和二聚脂肪酸和 / 或三聚脂肪酸与所述脂肪酸的相应混合物的残基。

[0064] 尤其特别优选将所述的（羟基）脂肪酸 / 二聚脂肪酸 / 三聚脂肪酸的酯，尤其是与聚亚烷基二醇的酯，特别优选与具有 6 至 20 个 C 原子的聚亚烷基二醇，如二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇及其混合物的酯用作稳定剂（S）。在此，尤其要提到的是羟基戊酸、羟基己酸和羟基硬脂酸与三甘醇、四甘醇及这些羟基化合物的混合物的酯，所述这些酯和所述酯与所述酸的混合物。

[0065] 作为稳定剂（S）合适的例如还有相应的市售化合物，只要这些化合物具有所需的结构。因此，合适的是例如以 Avecia GmbH 公司的商品名 **Solsperse®**，尤其是 **Solsperse®** 39000，Th. Goldschmidt 公司的 **Dispers®**，尤其是 **Dispers®** 652 市售的那些，和相应的 Degussa 公司的添加剂。

[0066] 通常以 3.0 至 40.0 重量%，尤其是 5.0 至 20.0 重量%，尤其特别优选 8.0 至 12.0 重量%的量使用稳定剂（S），每种情况下基于所使用的颗粒（N）的总重量和每种情况下基于稳定剂（S）和颗粒（N）的固含量计。

[0067] 用稳定剂（S）对无机颗粒（N）的改性确保了，尤其是在 40°C 下保存 28 天，既不会出现涂布剂的性能的显著恶化也不会出现由该经储存的涂布剂制得的涂层的性能的显著恶化，尤其是不会出现涂布剂的流变学性能的恶化且不会出现所得到的涂层的随角异色性

的恶化。

[0068] 化合物 (W)

[0069] 此外,对于本发明必要的是,所述着色的涂布剂额外地含有一种或多种蜡和 / 或一种或多种蜡状化合物 (W)。

[0070] 在本发明的意义下,“蜡”和“蜡状化合物”是指所有天然和人工获得的具有如下性能的材料:

[0071] 1. 在 20℃ 下是可捏合的,固态的直至脆硬的。

[0072] 2. 粗晶至细晶的,透明至不透明的,但是非玻璃状的。

[0073] 3. 超过 40℃ 无分解地熔化。

[0074] 4. 稍高于熔点即呈现相对低粘度。

[0075] 5. 在稠度和溶解性方面是强烈依赖温度的。

[0076] 6. 在柔和压力下是可抛光的。

[0077] 如果材料不满足上述性能超过一条,则该材料不是本发明意义下的“蜡”(参见 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie; 第 4 新编并扩充版; Verlag Chemie; Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel, 1983, 第 3 页)。

[0078] 所述蜡或蜡状化合物 (W) 可以是经改性的和 / 或未经改性的。合适的是所有自身已知的且常规的蜡,但是其中优选使用合成的蜡。

[0079] 天然蜡的实例为植物蜡,如巴西棕榈蜡、蜡大戟蜡、茅草蜡蜡、Guarumawachs、漆蜡、软木蜡 (Korkwachs)、褐煤蜡、蜡叶油椰蜡、稻胚油蜡 (**Reiskeimöhlwachs**)、甘蔗蜡,动物蜡,如蜂蜡、尾脂腺油、羊毛蜡、鲸蜡、虫胶蜡,和矿物蜡,如地蜡和石蜡。

[0080] 化学改性的蜡的实例是氢化的西蒙得木蜡、褐煤酯蜡和沙索蜡 (Sasolwachse)。

[0081] 适合的例如还有改性的或未改性的聚烯烃蜡,如聚乙烯蜡和聚丙烯蜡,聚乙二醇蜡和聚酰胺蜡。此外,适合的还有聚丙烯酸酯聚合产物和聚丙烯酸酯共聚产物,其如蜡那样在有机溶剂中显示显著的溶解性的温度依赖性。

[0082] 蜡或者聚丙烯酸酯聚合产物和聚丙烯酸酯共聚产物一般具有 300-20,000, 优选 1000-10,000 的数均分子量和优选 70-180℃ 的滴点。

[0083] 聚乙烯蜡和聚丙烯蜡为均聚物或通常具有 0.5-40 重量%的共聚单体单元的共聚物,所述共聚单体单元来自饱和或不饱和的单羧酸或其酰胺或酯。这类共聚单体单元尤其为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酰胺、硬脂酸或硬脂酰胺或醋酸乙烯酯的残基。聚烯烃蜡可以许多商品牌号购得。

[0084] 作为聚酰胺蜡考虑所有通常在涂布剂中使用的聚酰胺蜡,例如含脂肪酸的聚酰胺蜡,其可例如以品名 Disparlon 购得。

[0085] 此外,合适的是蜡状聚硅氧烷,例如聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷或改性的硅酮,例如聚酯-、聚醚-和丙烯酸酯-改性的硅酮。

[0086] 优选以 0.2 至 2.0 重量%、特别优选 0.5 至 1.5 重量%的量使用化合物 (W),每种情况下基于着色的涂布剂的总重量并基于组分 (W) 的固含量计。

[0087] 如果以这样的量使用颗粒 (N) 和化合物 (W),即无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量为 0.4 至 4.0、特别优选 1.0 至 3.0 重量%,每种情况下基于着色的涂布剂的总重量并基于无稳定剂的组分 (W) 和颗粒 (N) 的固含量计,则尤其能获得有利的着色的

涂布剂。

[0088] 有利地使无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量与不含金属颜料的赋予颜色的颜料的含量相适应。涂布剂 (P) 含有的赋予颜色的颜料越少, 则无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量越大, 因为在赋予颜色的颜料含量低的情况下, 一般随角异性性更重要。对于不含有金属颜料或者效果颜料的涂布剂 (P), 同样根据本发明使用无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的组合, 其在这种情况下尤其起到稳定的作用, 但是其中在此一般更低的无机颗粒 (N) 加上蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量即已足够。

[0089] 颜料

[0090] 此外, 涂布剂 (P) 含有至少一种颜料。优选该颜料选自无机和有机的、赋予颜色、赋予效果、赋予颜色和效果、磁屏蔽、可导电、抗腐蚀、荧光的和磷光的颜料。优选使用赋予颜色和 / 或赋予效果的颜料。

[0091] 特别优选该着色的涂布剂含有至少一种赋予效果的颜料, 尤其是至少一种金属薄片颜料。与一种或多种赋予效果的颜料一起, 该着色的涂布剂任选地还含有至少一种或多种赋予颜色的颜料。

[0092] 合适的也可赋予颜色的效果颜料的实例为金属薄片颜料, 如商购可得的铝青铜和商购可得的不锈钢青铜, 以及非金属的效果颜料, 例如珠光颜料或者干涉颜料, 基于氧化铁的薄片状效果颜料或液晶效果颜料。详见 **Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, 第 176 页, “Effektpigmente” 以及 第 380 和 381 页 “Metalloxid-Glimmer-Pigmente” 至 “Metallpigmente”。

[0093] 尤其是使用商购可得的铝青铜。在此既使用未经处理的类型, 其例如可以 Eckart 公司的商品名 **Stapa® Metallux** 购得, 也使用经处理的类型, 尤其是经硅烷化的类型, 其例如描述于 WO 01/81483 中, 并例如可以 Eckart 公司的商品名 **Hydrolan®** 购得。

[0094] 在此有利的是, 通过根据本发明使用经稳定化的无机颗粒 (N) 和蜡或者蜡状化合物 (W) 的组合, 即使在不使用特殊的铝颜料, 也就是即使在使用标准类型的情况下, 即使在高固含量下也能获得具有非常好的随角异性性的涂层。

[0095] 优选该金属薄片颜料具有 200 至 2000nm 和尤其是 500 至 1500nm 的厚度。

[0096] 优选该金属薄片颜料具有 10 至 50 和尤其是 13 至 25 μm 的平均粒度。

[0097] 合适的有机和 / 或无机的赋予颜色的颜料为在涂漆工业中通常使用的颜料。此外, 还可使用相应的染料。

[0098] 涂布剂 (P) 的颜料含量可非常宽地变化, 并首先根据要调整的颜色深度和 / 或效果的强度以及根据颜料在涂布剂 (P) 中的可分散性而定。优选该颜料含量在纯色面漆 (Unilacken) 的情况下, 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量计, 为 0.5 至 70、优选 1.0 至 60 重量%。优选颜料含量在金属漆的情况下, 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量计, 为 0.5 至 40、优选 0.5 至 35、特别优选 1 至 30 重量%。

[0099] 无机颗粒 (N) 的量与化合物 (W) 的量的比例

[0100] 如果无稳定剂 (S) 的无机颗粒 (N) 与化合物 (W) 的重量比例, 每种情况下基于组分 (N) 和 (W) 的固含量计, 为介于 30 : 70 和 70 : 30、优选介于 40 : 60 和 60 : 40 之间且尤其特别优选介于 50 : 50 之间, 则获得具有特别良好的性能特征的着色的涂布剂。

[0101] 尤其是在涂布剂含有低含量赋予颜色的颜料的情况下, 即例如在银色色调的情况

下,则有利地选择较高比例的无机颗粒 (N),因为这会积极地影响打磨斑倾向。相应地,尤其是在涂布剂含有高含量赋予颜色的颜料的情况下,则选择较高比例的蜡或者蜡状化合物 (W)。

[0102] 粘结剂 (B)

[0103] 本发明的涂布剂 (P) 可以是物理固化性的。

[0104] 在本发明的范围中,术语“物理固化”的意思是由涂布剂构成的层通过使溶剂从涂布剂中释放出而成膜进行的固化,其中涂层内的连接通过粘结剂的聚合物分子的成环连结而实现(关于该术语参见**Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Bindemittel”, 第 73 和 74 页)。或者通过粘结剂颗粒的聚结而进行成膜(参见**Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, 第 274 和 275 页)。通常为此不需要交联剂。任选地,可通过空气氧、热或通过用光化学辐射辐照来辅助该物理固化过程。

[0105] 本发明的涂布剂可以是可热固化的。在此,所述涂布剂可以是自交联的或外交联的。

[0106] 在本发明的范围中,术语“自交联”是指粘结剂与其自身发生交联反应的性能。为此前提条件是,在粘结剂中已经含有对于交联是必需的两种互补的反应性官能团,或另一方面该粘结剂含有可“与其自身”反应的反应性官能团。与此相反,“外交联”是指这样的涂布剂,其中互补的反应性官能团的一种存在于该涂布剂中,而另一种存在于交联剂中。这方面详见**Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, 第 274 至 276 页,尤其是第 275 页以下。

[0107] 在此,作为粘结剂 (B) 适合的是在汽车工业领域的底漆中通常使用的粘结剂,其中以本领域技术人员公知的方式通过选择用于制备粘结剂所使用的构成组分的种类和数量,控制用于本发明涂布剂的粘结剂的性能并由此控制其适宜性。

[0108] 一方面优选应用粘结剂 (B),其具有硫醇 (Thio-) 基、羟基、N- 羟甲基氨基、N- 烷氧基甲基氨基、亚氨基、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基和 / 或羧基,优选羟基或羧基;且另一方面优选应用交联剂 (V),其具有酞基、羧基、环氧基、封闭的异氰酸酯基、尿烷 (Urethan-) 基、羟甲基、羟甲基醚基、硅氧烷基、碳酸酯基、氨基、羟基 - 和 / 或 β - 羟基 - 烷基酰胺基,优选环氧基、 β - 羟基 - 烷基酰胺基、封闭的或未封闭的异氰酸酯基、氨基甲酸酯基或烷氧基甲基氨基。

[0109] 在自交联的根据本发明的涂布材料的情况下,所述粘结剂尤其含有羟甲基、羟甲基醚基和 / 或 N- 烷氧基甲基氨基。

[0110] 特别良好地适用于本发明的涂布材料的互补的反应性官能团一方面为羟基,且另一方面为封闭的或未封闭的异氰酸酯基、尿烷基或烷氧基甲基氨基。

[0111] 粘结剂 (B) 的官能度相对于在上文所述的反应性官能团方面可在非常宽的范围内变化,并尤其根据想要达到的交联密度,和 / 或根据每种情况下所应用的交联剂 (V) 而调节。例如在含羟基的粘结剂 (B) 的情况下,OH 值优选为 15 至 300,优选 20 至 250,特别优选 25 至 200,尤其特别优选 30 至 150 且尤其是 35 至 120mgKOH/g。此外,所述粘结剂优选具有 5 至 50mgKOH/g,尤其是 15 至 35mgKOH/g 的酸值。

[0112] 上文所述的互补的官能团可按照常规且已知的聚合物化学方法植入到粘结剂

(B) 中。这可例如通过植入带有相应的反应性官能团的单体,和 / 或借助聚合物类似反应 (polymeranaloger Reaktion) 而进行。

[0113] 合适的粘结剂 (B) 一般具有 400 至 5000g/mol 的数均分子量。

[0114] 优选以 15 至 60 重量%,尤其是 20 至 40 重量%的量使用粘结剂 (B),每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量并基于粘结剂 (B) 的固含量计。

[0115] 作为粘结剂 (B) 合适的是例如乙烯基不饱和单体的统计学、交替和 / 或嵌段形构造的、线性和 / 或支化和 / 或梳形构造的 (共) 聚合产物,或者是加聚树脂和 / 或缩聚树脂。对于这些术语详见 **Römpf** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 第 457 页 “Polyaddition” 和 “Polyadditionscharze (Polyaddukte)”, 以及第 463 和 464 页, “Polykondensate”, “Polykondensation” 和 “Polykondensationsharze”, 以及第 73 页和第 74 页, “Bindemittel”。

[0116] 适合的 (共) 聚合产物 (B) 的实例为 (甲基) 丙烯酸酯 (共) 聚合产物或部分皂化的聚乙烯基酯,尤其是 (甲基) 丙烯酸酯共聚产物。

[0117] 合适的加聚树脂和 / 或缩聚树脂 (B) 的实例是聚酯、醇酸树脂、聚氨酯、聚内酯、聚碳酸酯、聚醚、环氧树脂-胺-加合物、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚氨酯或聚酯-聚醚-聚氨酯,尤其是聚酯。

[0118] 在这些粘结剂 (B) 中, (甲基) 丙烯酸酯 (共) 聚合产物和聚酯,尤其是 (甲基) 丙烯酸酯 (共) 聚合物,具有特别的优点,并因此特别优选使用。

[0119] 适合的聚酯树脂可以是饱和的或不饱和的,尤其是饱和的,并例如描述于 EP-B-787 159, 第 4 页, 第 26 至 53 行中。

[0120] 适合的丙烯酸酯树脂 (B) 可按照本领域技术人员公知的方法在使用具有反应性官能团的烯属不饱和单体 (任选与无反应性官能团的单体组合) 的情况下制得。

[0121] 适合的具有反应性官能团的烯属不饱和单体的实例为

[0122] m1) 单体,其每个分子均带有至少一个羟基、氨基、烷氧基甲基氨基、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基或亚氨基,如

[0123] - 丙烯酸、甲基丙烯酸或其它 α , β -烯属不饱和羧酸的羟烷基酯,其衍生自用酸酯化的亚烷基二醇,或其通过 α , β -烯属不饱和羧酸与环氧烷烃如环氧乙烷或环氧丙烷的反应而获得,尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸的羟烷基酯且其中所述羟烷基含有不超过 20 个碳原子,如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸的 2-羟乙基-, 2-羟丙基-, 3-羟丙基-, 3-羟丁基-, 4-羟丁基酯;或羟环烷基酯如单丙烯酸、单甲基丙烯酸、单乙基丙烯酸、单巴豆酸、单马来酸、单富马酸或单衣康酸的 1,4-双(羟甲基)环己烷-, 八氢-4,7-桥亚甲基-1H-茛-二甲醇-或甲基丙二醇-酯;由环脂,例如 ϵ -己内酯和所述羟烷基酯或羟环烷基酯形成的反应产物;

[0124] - 烯属不饱和醇如烯丙基醇;

[0125] - 多元醇如三羟甲基单醚或二烯丙基醚或季戊四醇单醚、-二-或-三烯丙基醚;

[0126] - 由丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸与每分子具有 5 至 18 个 C 原子的在 α -位支化的单羧酸,尤其是 **Versatic®**-酸的缩水甘油酯形成的反应产物,或者代替所述反应产物的,使等量的丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸,它们在聚合反应期间或聚合反应后才与每分子具有 5

至 18 个 C 原子的在 α -位支化的单羧酸,尤其是Versatic®-酸的缩水甘油酯反应;

[0127] - 丙烯酸氨基乙酯、甲基丙烯酸氨基乙酯、烯丙基胺或丙烯酸 N-甲基亚氨基乙酯;

[0128] - 丙烯酸或甲基丙烯酸的 N,N-二(甲氧基甲基)氨基乙酯或者

[0129] 丙烯酸或甲基丙烯酸的 N,N-二(丁氧基甲基)氨基丙酯;

[0130] -(甲基)丙烯酰胺,如(甲基)丙烯酰胺、N-甲基-、N-羟甲基-、N,N-二羟甲基-、N-甲氧基甲基-、N,N-二(甲氧基甲基)-、N-乙氧基甲基-和/或 N,N-二(乙氧基乙基)-(甲基)-丙烯酰胺;

[0131] - 氨基甲酸或脲基甲酸的丙烯酰氧-或甲基丙烯酰氧-乙基酯、丙基酯或丁基酯;其它适合的含有氨基甲酸酯基的单体的实例描述于专利文献 US-A-3,479,328、US-A-3,674,838、US-A-4,126,747、US-A-4,279,833 或 US-A-4,340,497 中;

[0132] m2) 单体,其每分子带有至少一个酸基团,如

[0133] - 丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和衣康酸;

[0134] - 烯属不饱和磺酸或烯属不饱和膦酸或它们的偏酯;

[0135] - 马来酸单(甲基)丙烯酰氧乙酯、琥珀酸单(甲基)丙烯酰氧乙酯或邻苯二甲酸单(甲基)丙烯酰氧乙酯;或

[0136] - 乙烯基苯甲酸(所有异构体)、 α -甲基乙烯基苯甲酸(所有异构体)或乙烯基苯磺酸(所有异构体)。

[0137] m3) 含环氧基的单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸的缩水甘油酯,或者烯丙基缩水甘油醚。

[0138] 一般以次要量使用上文所述种类的更高官能度的单体。在本发明的范围内,更高官能度的单体的次要量是指这样的量,其不导致共聚产物(B),尤其是(甲基)丙烯酸酯共聚产物(B)交联或凝胶化。

[0139] 合适的无反应性官能团的烯属不饱和单体(m4)的实例尤其是丙烯酸、甲基丙烯酸或另一种 α , β -烯属不饱和羧酸的烷基酯、乙烯基芳族化合物以及这些单体的混合物。

[0140] 适合作为粘结剂的还有聚氨酯树脂。聚氨酯树脂以本领域技术人员公知的方式通过以下物质的反应获得:

[0141] - 至少一种多元醇,其选自优选具有 400 至 5,000 的数均分子量的聚酯多元醇和聚醚多元醇,和

[0142] - 至少一种多异氰酸酯以及

[0143] - 任选地,至少一种化合物,其在分子中含有至少一种异氰酸酯反应性官能团和至少一种(潜在的)阴离子官能团;

[0144] - 任选地,至少一种其它化合物,其含有至少一种异氰酸酯反应性官能团和

[0145] - 任选地,至少一种数均分子量为 60 至 600 道尔顿的化合物,其在分子中含有羟基和/或氨基。

[0146] 这类聚氨酯树脂例如描述于 EP-B-228 003 和 EP-B-574 417 中。

[0147] 例如以如下方式获得这类聚氨酯树脂:使用在涂漆领域中通常使用的异氰酸酯作为异氰酸酯组分,例如六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、四甲基己烷

二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、2-异氰酸根合丙基环己基异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,4-或1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-或1,3-或1,2-二异氰酸根合环己烷、2,4-或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷、衍生自二聚脂肪酸(如由Henkel公司以商品名DDI 1410销售的那些)的二异氰酸酯、1,8-二异氰酸根合-4-异氰酸根合甲基-辛烷、1,7-二异氰酸根合-4-异氰酸根合甲基-庚烷或1-异氰酸根合-2-(3-异氰酸根合丙基)-环己烷或四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)或由这些多异氰酸酯组成的混合物,优选四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)和/或异氟尔酮二异氰酸酯,优选异氟尔酮二异氰酸酯。

[0148] 作为具有羟基或者氨基的扩链剂优选使用三羟甲基丙烷和二乙醇胺。

[0149] 与所述聚氨酯树脂一起或代替所述聚氨酯树脂地,作为在着色的涂布剂中的粘结剂,所谓的丙烯酸化(acrylierte)的聚氨酯树脂也是合适的,其可以本领域技术人员已知的方式,通过使乙烯基不饱和单体在聚氨酯树脂的存在下聚合而获得。在此,可以使用无双键的聚氨酯树脂和/或具有双键的聚氨酯树脂。

[0150] 作为粘结剂(B)还可使用具有位于侧端和/或位于末端的双键,尤其是具有位于侧端和/或位于末端的乙烯基亚芳基(ethenylarylengruppen)的丙烯酸化的聚氨酯树脂。

[0151] 具有位于侧端和/或位于末端的双键的丙烯酸化的聚氨酯树脂可通过含有至少一个游离异氰酸酯基的聚氨酯预聚物(I-1)、与具有至少一个乙烯基不饱和双键和NCO-基团反应性的基团,尤其是羟基或氨基的化合物(I-2)的反应而获得。

[0152] 具有位于侧端和/或位于末端的双键的丙烯酸化的聚氨酯树脂还可通过含有至少一个对于NCO-基团反应性的基团,尤其是至少一个羟基或氨基的聚氨酯预聚物(II-1)与具有至少一个烯属不饱和双键和游离的异氰酸酯基的化合物(II-2)的反应而获得。

[0153] 此外,作为粘结剂(B)使用接枝共聚产物,其可通过在具有位于侧端和/或位于末端的双键的丙烯酸化聚氨酯树脂的存在下使烯属不饱和单体聚合而获得。

[0154] 尤其地,使用的接枝共聚产物,其包括由至少一种聚合入的烯属不饱和单体构成的疏水核,和由至少一种亲水的丙烯酸化的聚氨酯构成的亲水壳。但是,适合的还有该接枝共聚产物,即其包括由至少一种疏水的丙烯酸化的聚氨酯构成的疏水核,和由至少一种聚合入的烯属不饱和单体构成的亲水壳。

[0155] 合适的丙烯酸化的聚氨酯树脂以及由此制得的接枝共聚产物例如描述于W0 01/25307,第5页,第14行,至第45页,第4行,和EP-B-787159,第2页,第27行,至第7页,第13行中。

[0156] 可任选与一种或多种聚丙烯酸酯树脂和/或与一种或多种聚酯树脂结合地使用所述的聚氨酯树脂。

[0157] 聚合物微粒(M)

[0158] 有利地在本发明的涂布剂(P)中还使用聚合物微粒。合适的聚合物微粒例如描述于EP-A-480 959,第3页,第36行,至第4页,第35行,W0 96/24619,W0 99/42529,EP-B-1 173 491,EP-B-1 185 568,W0 03/089487,W0 03/089477,W0 01/72909和W0 99/42531中。所述聚合物微粒可尤其用于通过清漆控制初始溶解行为(**Anlöseverhalten**)、蒸发行为和流平性。

[0159] 合适的聚合物微粒通常具有2,000至100,000的数均分子量。

[0160] 此外,合适的聚合物微粒通常具有 0.01 至 10 μm ,尤其是 0.01 至 5 μm ,和尤其特别优选 0.02 至 2 μm 的平均粒度。

[0161] 特别优选使用的聚合物微粒具有反应性官能团,该官能团可与交联剂的官能团反应。在此,所述聚合物微粒尤其具有羟基基团。在此,所述聚合物微粒优选具有 5 至 150mgKOH/g 的羟值。含羟基的聚合物微粒例如描述于 WO 01/72909 中。

[0162] 交联的聚合物微粒可例如由此获得:使由

[0163] (a) 每分子含有一个乙烯基不饱和基团的乙烯基不饱和单体或由这样的单体组成的混合物,与

[0164] (b) 每分子含有至少两个乙烯基不饱和基团的乙烯基不饱和单体或由这样的单体组成的混合物

[0165] 组成的混合物在水相中且任选在乳化剂存在下或任选在载体树脂存在下进行聚合,并随后将由该方式获得的水性聚合物微粒分散体转移到有机溶剂或由有机溶剂构成的混合物中。

[0166] 优选在使用含有离子基团和/或极性基团、优选羟基和/或羧基的组分的情况下制得的聚合物微粒。组分(a)和(b)通常应含有 1-20,特别是 3-15 重量%的离子基团和/或极性基团。

[0167] 为了获得足够交联的聚合物微粒,通常对于 1mol(a)使用 0.25 至 1.2mol、优选 0.3 至 1mol 的组分(b)即足够。

[0168] 但是,在本发明的涂布剂(P)中所使用的聚合物微粒(M)还可直接在有机相中制得。

[0169] 优选使用的聚合物微粒例如可由此获得:使由

[0170] (c) 每分子含有至少一个反应性基团(G1)的乙烯基不饱和单体(mi)或由这样的单体(mi)组成的混合物,与

[0171] (d) 任选地,每分子含有至少一个与(G1)不同的反应性基团(G2)的乙烯基不饱和单体(mii)或由这样的单体(mii)组成的混合物,与

[0172] (e) 任选地,另一种乙烯基不饱和单体(miii)或由这样的单体(miii)组成的混合物

[0173] 组成的混合物在有机溶剂中并任选在载体树脂的存在下经历聚合反应。

[0174] 合适的单体(mi)为例如含有羟基、氨基甲酸酯基、氨基、烷氧基甲基氨基、脲基甲酸酯基或亚氨基,尤其是羟基的单体。

[0175] 在此,具有反应性基团(G1)的单体(mi)还可通过两种化合物的反应而制得,其中化合物(a)具有反应性基团(a)和至少一个乙烯基不饱和双键且另一种化合物(b)具有可与基团(a)反应的基团(b)和任选地至少一个乙烯基不饱和双键。

[0176] 适合的单体(mii)为例如含有羧基的单体。

[0177] 适合的单体(miii)是通常所用的、所谓的中性单体,亦即不含有反应性基团的乙烯基不饱和单体。

[0178] 适合的单体(mi)至(miii)的实例为已经在描述粘结剂时举出的单体(m1)至(m3)。

[0179] 在本发明的涂布剂中通常以 3 至 25 重量%,尤其是 10 至 20 重量%的量用聚合物

微粒 (M), 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量和聚合物微粒 (M) 的固含量计。

[0180] 如果涂布剂 (P) 以这样的用量含有无机颗粒 (N)、蜡或者蜡状化合物 (W) 和聚合物微粒 (M), 即所述用量使得

[0181] (I) 由无机颗粒 (N) 加上蜡或者蜡状化合物 (W) 构成的量与

[0182] (II) 聚合物微粒 (M) 的量

[0183] 构成的比例介于 1.0 : 1.0 至 1.0 : 6.0 之间, 特别优选介于 1.0 : 2.0 至 1.0 : 4.0 之间, 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量、无稳定剂 (S) 的组分 (N) 的固含量、蜡或者蜡状化合物 (W) 的固含量和聚合物微粒 (M) 的固含量计, 则获得特别优选的涂布剂 (P)。

[0184] 有机溶剂 (E)

[0185] 涂布剂 (P) 中溶剂 (E) 的含量一般为 30 至 70、优选 38 至 65 重量%, 每种情况下基于涂布剂 (P) 的总重量计。

[0186] 通过本发明的由 (I) 至少一种至少部分地用稳定剂 (S) 改性的无机颗粒 (N) 与 (II) 至少一种蜡和 / 或至少一种蜡状化合物 (W) 组成的组合, 令人惊奇地获得了着色的涂布剂, 该涂布剂甚至在喷射粘度下具有相当高的固含量, 且该涂布剂导致形成具有良好性能、尤其是随角异色性的涂层。

[0187] 因此, 优选的着色的涂布剂 (P) 具有在 23°C 下 16s 至 35s, 优选 18 至 25s 的粘度 (在福特 3 号杯 (Ford 3 Cup) 中的流出时间), 和至少 35 重量%的固含量。在本申请中, 一般将这称为“喷射粘度”。

[0188] 作为溶剂 (E) 合适的是所有通常在涂漆工业中所使用的溶剂, 例如醇、二醇醚、酯、醚酯和酮, 脂族和 / 或芳族烃, 例如丙酮、甲基异丁酮、甲乙酮、醋酸丁酯、3- 丁氧基 -2- 丙醇、乙基乙氧基丙酸酯、丁基乙二醇、丁基乙二醇醋酸酯、丁醇、二丙二醇甲基醚、乙醇酸丁酯、二甲苯、甲苯、**Shellsol® T**、Pine Oil 90/95、**Solventnaphtha®**、**Shellsol® A**、Solvesso、Benzin 135/180 等。

[0189] 交联剂 (V)

[0190] 涂布剂 (P) 中交联剂 (V) 的含量一般为不超过 60 重量%、尤其是 11.5 至 60.0 重量%、优选 20 至 50 重量%, 每种情况下基于涂布剂 (P) 的固含量和交联剂 (V) 的固含量计。

[0191] 作为任选使用的交联剂, 着色的涂布剂可含有游离的异氰酸酯或封闭的异氰酸酯和 / 或氨基树脂 (Aminoplastharze)。

[0192] 在此, 作为异氰酸酯原则上考虑在描述适合作为粘结剂 (B) 的聚氨酯树脂时提到的、在涂漆工业领域中通常使用的异氰酸酯, 优选 TACT 和二甲基吡唑 - 封闭的三聚六亚甲基二异氰酸酯以及在 2 组分涂布剂的情况下考虑三聚六亚甲基二异氰酸酯。

[0193] 作为封闭剂考虑所有通常使用的封闭剂, 如相应的醇、胺、酮、吡唑等, 优选具有低于 130°C 的解封闭温度的封闭剂。

[0194] 原则上, 适合的为在涂漆工业领域中通常使用的氨基树脂, 其中可通过氨基树脂的反应性控制该着色的涂布剂的性能。优选使用用甲醇和 / 或丁醇醚化的氨基树脂, 例如以商标 **Cymel®**、**Resimene®**、**Maprenal®** 和 **Luwipal®** 可商购的产品, 尤其是 **Maprenal® MF 900** 和 **Resimene® 755**。

[0195] 其它的助剂和添加剂 (Z)

[0196] 除了上文所述的组分外,涂布剂(P)还可以常规的量,优选0至40重量%、尤其是0.5至30重量%含有常规的且已知的助剂和添加剂(Z),基于涂布剂(P)的总重量计。合适的助剂和添加剂的实例为有机填料和无机填料,例如滑石,和/或其它常规助剂和添加剂,例如用于固化的催化剂、防光致老化剂、抗氧剂、脱挥剂(Entlüftungsmittel)、润湿剂、乳化剂、增滑剂、阻聚剂、活性稀释剂、流平剂、阻燃剂、粘附促进剂、腐蚀抑制剂、滴淌助剂(Rieselhilfen)、干燥剂、杀生物剂等。

[0197] 本发明的多层涂漆

[0198] 透明的涂布剂(K)

[0199] 为了制备本发明的多层涂漆,所有通常使用的透明涂布剂均是适合的,例如通常使用的水性或含溶剂的透明涂布剂,其既可配制为单组分涂布剂形式也可配制为二组分或更多组分涂布剂的形式。此外,适合的还有粉末浆-清漆。所使用的透明涂布剂可以由热和/或借助辐射,尤其是借助UV-辐射而固化。

[0200] 透明的涂布剂通常含有至少一种具有官能团的粘结剂,以及至少一种具有与该粘结剂的官能团互补的官能团的交联剂。这样的互补的官能团的实例尤其为羧基/环氧基、胺或硫醇或者羟基/封闭的或游离的异氰酸酯或烷氧基化的氨基或能够酯交换的基团,(甲基)丙烯酰基/CH-酸或胺或羟基或硫醇,氨基甲酸酯/烷氧基化的氨基和(甲基)丙烯酰基/(甲基)丙烯酰基。

[0201] 尤其地,使用的透明涂布剂,其基于与相应的交联剂结合的,尤其是与异氰酸酯、氨基树脂、酸酐等结合的,优选具有羟基、氨基、氨基甲酸酯基、羧基、(甲基)丙烯酰基和/或硫醇基的聚氨酯树脂和/或聚丙烯酸酯树脂和/或聚酯树脂。

[0202] 除了粘结剂和交联剂外,所述的透明涂布剂含有常规助剂和添加剂,例如用于交联的催化剂、消泡剂、粘附促进剂、用于改进底材润湿的添加剂、用于改进表面光滑性的添加剂、消光剂、防光致老化剂、优选上文提到的370nm以下具有吸收最大值的UV-吸收剂和/或HALS、腐蚀抑制剂、杀生物剂、阻燃剂或阻聚剂,如在Johan Bielemann的书“Lackadditive”,Wiley-VCH,Weinheim, New York,1998中详述的那些。

[0203] 制备漆料的方法

[0204] 本发明的漆料,尤其是多层涂漆可被施用到任意的基材上。该基材可由不同的材料和材料的组合构成。优选所述材料由金属、塑料、玻璃、木材、皮革、织物、陶瓷或天然石料,优选由金属、塑料和玻璃,尤其是由金属和塑料构成。

[0205] 所述基材通常设置有底涂剂(Grundierung)和任选地腻子漆(Füller),其用传统方法,如电泳涂漆、浸涂、刮涂、喷涂、辊涂等施加。优选在施用该着色的涂布剂之前使该底涂剂至少部分地或完全地固化。通常通过加热到80-170°C的温度3至30分钟来进行底涂剂或者腻子漆的固化。

[0206] 同样如着色的涂布剂(P)那样,借助于施加液态涂布剂的常规方法,例如浸涂、刮涂、喷涂、辊涂等,但尤其是借助喷涂施用任选涂覆上的透明涂布剂(K)。优选应用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA),并任选地与热喷涂施用例如热空气-热喷涂相结合。还可以在第一次涂覆中通过ESTA,并在第二次涂覆时以气动方式施加该着色的涂布剂。

[0207] 倘若还施用透明的涂布剂(K),则短暂地晾置该着色的涂层或短暂地使其干燥,一

一般在 30–100℃ 的温度下进行 1 至 15 分钟。然后,施用该透明的涂布剂。

[0208] 使施用后的着色层和任选施用的透明层一起热固化。如果透明涂布剂 (K) 也可用光化学辐射固化,则还通过用光化学辐射辐照来进行后固化。

[0209] 该固化可在一定的静置时间后进行。该静置时间可持续 30 秒至 2 小时,优选 1 分钟至 1 小时和尤其是 1 至 45 分钟。该静置时间用于例如漆层的流平和脱气,或用于挥发性成分的挥发。可通过应用提高到 90℃ 的温度和 / 或通过降低到 < 10g 水 /kg 空气的空气湿度而支持和 / 或缩短该静置时间,只要在此不发生漆层的损坏或变化,如过早的完全交联。

[0210] 该固化通常在 90–160℃ 的温度下在 15 至 90 分钟内进行。

[0211] 为了干燥或者调节该湿的着色涂层以及任选地湿的透明涂层,优选使用热力学方法和 / 或对流方法,其中采用常规的和已知的设备,如直通式炉、NIR- 和 IR- 热辐射器、鼓风机和鼓风管道 (Blastunnel)。这些设备还可彼此组合。

[0212] 在本发明的多层涂漆中,所述着色的涂层一般具有 3 至 40 μm、优选 5 至 30 μm,和尤其是 7 至 20 μm 的干膜厚度,且如果存在,所述透明的涂层 (K) 一般具有 10 至 120 μm、优选 30 至 80 μm,尤其是 40 至 70 μm 的干膜厚度。

[0213] 多层涂漆的用途

[0214] 本发明的漆料,尤其是多层涂漆尤其用于轿车系列涂漆 (Automobilserienlackierungen) 领域中,但也用于生产用车辆和轿车的涂漆和 / 或修复涂漆中,更确切说是用于机动车车体或车体内部构件或车体外部构件的涂层。但是该漆料还适用于其它领域,例如用于船舶制造和飞机制造的构件的涂层,或用于家用设备和电器或其零件的构件的涂层,模制品或薄膜的涂层,建筑物的内部区域和外部区域的涂层;家具、窗和门的涂层;工业小型部件的涂层;线圈、容器和包装的涂层;光学、电子工业和机械的构件的涂层以及日用品的涂层。

[0215] 改进赋予效果的多层涂漆的随角异色性的方法

[0216] 本发明的主题还在于改进赋予效果的多层涂漆的随角异色性的方法,其中

[0217] I. 将含溶剂的着色涂布剂 (P) 施加到基材上,

[0218] II. 由在 I) 中所施加上的涂布剂形成薄膜,

[0219] III. 任选地,将透明涂布剂施加到由 I) 所形成的薄膜上,并

[0220] IV. 将该着色的涂布剂和任选施加上的透明涂布剂一起焙烤或者分开焙烤,其中在基材上获得经固化的薄膜,

[0221] 其中所述着色的涂布剂含有一种或多种无机颗粒 (N),其具有 1 至 800nm、优选 3 至 250nm 和特别优选 4 至 100nm 的粒度,其中用稳定剂 (S) 至少部分地将无机颗粒 (N) 改性,所述稳定剂具有至少一种可与无机颗粒 (N) 的表面发生相互作用的基团 (S1),以及还具有一种或多种有机疏水子结构,

[0222] 其特征在于,所述涂布剂还含有至少一种蜡和 / 或蜡状化合物 (W)。

[0223] 优选所产生的本发明的赋予效果的以及赋予颜色和效果的涂层,尤其是本发明的多层涂漆,具有随角异色指数 $FL_{X-Rite} > 8$ 且优选 > 10 ,每种情况下按照 X-Rite 公司的公式计算:

[0224] $FL_{X-Rite} = 2.69 (L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11} / (L_{45^\circ}^*)^{0.86}$ 。

具体实施方式

[0225] 实施例

[0226] 1. 1. 制备丙烯酸酯粘结剂 (B)

[0227] 在反应器中预置 13. 239 重量份的 Solvesso 100 并加热到 167°C (= 333° F)。将反应器置于 0. 35 巴 (5psi) 的压力下, 并经过 4 小时同时混入单体混合物, 该单体混合物由 2. 149 重量份的丙烯酸、10. 765 重量份的丙烯酸羟乙酯、11. 484 重量份的丙烯酸 2- 乙基己酯、11. 484 重量份的丙烯酸丁酯和 14. 353 重量份的苯乙烯和由 11. 120 重量份的过氧化二异丙苯在 Solvesso 100 中形成的溶液 (50%) 和 0. 719 重量份的二叔丁基过氧化物组成的引发剂混合物组成。随后在上述温度和压力下保持 1 小时, 然后经 1 小时添加 21. 530 重量份的 ϵ - 己内酯。冷却到 150°C (= 302° F) 并在 0. 35 巴 (5psi) 下保持 1. 5 小时。将该反应混合物冷却并用 Solvesso 100 调节到 75% 的固体。如此获得的丙烯酸酯树脂具有 23mgKOH/g 的酸值和 73mgKOH/g 的 OH- 值, 每种情况下基于固体计。

[0228] 1. 2. 制备载体树脂 1

[0229] 在反应器中预置 5. 762 重量份的二甲苯、5. 762 重量份的甲苯、0. 179 重量份的甲磺酸并加热到 104°C。随后将 80. 615 重量份的 12- 羟基硬脂酸导入反应器中并在 171°C 下在回流下且在去除反应水的情况下将其蒸煮。在达到 35 的酸值时停止该反应。在冷却后将固体用溶剂石脑油调节到 80 重量份。

[0230] 1. 3. 制备聚合物微粒 (M)

[0231] 在反应器中预置 43. 16 重量份的溶剂石脑油、0. 08 重量份的 N, N- 二甲基椰油胺 (Dimethylcocosamin) 和 1. 00 重量份的醋酸乙酯并加热到 104°C。将反应器置于 0. 69 巴 (10psi) 的压力下, 并在 2 小时内同时混入单体混合物, 该单体混合物由 27. 63 重量份的甲基丙烯酸甲酯、3. 85 重量份的甲基丙烯酸 2- 羟基丙酯、0. 83 重量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯、12. 81 重量份的上文所述的载体树脂 (1)、1. 51 重量份的甲基丙烯酸和 1. 52 重量份的辛基硫醇和由 2. 28 重量份的叔丁基过氧-2- 乙基己酸酯和 5. 13 重量份的溶剂石脑油组成的引发剂混合物组成。随后在上述温度和压力下保持 3 小时, 然后冷却并用溶剂石脑油调节到 41% 的固体。如此获得的聚合物微粒具有 10mgKOH/g 的酸值和 48mgKOH/g 的 OH- 值, 每种情况下基于固体计。

[0232] 1. 4. 制备经稳定化的无机颗粒 (N)

[0233] 在接收器 (Vorlage) 中混合并分散 10. 00 重量份的 1. 1. 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (B), 6. 00 重量份的 Degussa **Aerosil®** 380 (DegussaAG 公司的商购可得的亲水性热解二氧化硅, 其具有 380m²/g 的比表面积 (BET)、7nm 的初级颗粒平均尺寸和 $\geq$ 99. 8 重量% 的 SiO₂ 含量, 基于经灼烧的物质计), 41. 7 重量份的溶剂石脑油, 41. 7 重量份的醋酸丁酯和 0. 6 重量份的脂肪酸酯作为稳定剂 (S) 且其具有在 2 小时 130°C 下 96. 2% 的非挥发性成分、50mgKOH/g 的 OH- 值和 17. 2mgKOH/g 的酸值, 每种情况下基于 130°C - 固含量计, 并且其含有 6- 羟基己酸、羟基戊酸、月桂酸和聚乙二醇 (例如商购可得的基于 Th. Goldschmidt 公司的 **Solsperse®** 39000 的润湿添加剂)。

[0234] 1. 5. 制备蜡分散体 (W)

[0235] 将 6. 00 重量份的 BASF AG 的聚乙烯蜡 EVA 1 (= 基于乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物的商购可得的聚乙烯蜡, 其具有 87-92°C 的熔点、根据 Ubbelohde 约 95°C 的滴点和约 6500g/

mol 的重均分子量 (粘度测定)) 和 40.00 重量份的二甲苯在缓慢搅拌下在 100℃ 下溶解。在继续搅拌下将溶液冷却到 70℃ 并缓慢添加 54.00 重量份的醋酸丁酯 (工业级, 约 85%), 该过程中所预计的蜡沉淀过程开始。在继续搅拌下, 将该分散体进一步冷却到 35℃。

[0236] 1.6. 制备铝效果颜料糊状物

[0237] 该糊状物由 40 重量份的商购可得的具有 14 μm 平均粒度的银元型 (Silberdollar-Typ) 非漂浮型铝效果颜料糊状物 (Eckart 公司的 Metallux 2192), 45 重量份的丁基乙二醇醋酸酯和 15 重量份的在 1.1. 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (B) 在搅拌下制得。

[0238] 1.7. 制备未经稳定化的无机颗粒 (NV) (对比例)

[0239] 在接收器中混合并分散 10.00 重量份的在 1.1. 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (B), 6.00 重量份的 Degussa **Aerosil®** 380 (Degussa AG 的商购可得的亲水性热解二氧化硅, 其具有 380 m²/g 的比表面积 (BET), 7 nm 的初级颗粒平均尺寸和 ≥ 99.8 重量% 的 SiO₂ 含量, 基于经灼烧的物质计)、41.7 重量份的溶剂石脑油和 41.7 重量份的醋酸丁酯。

[0240] 2.1. 制备金属底漆料 P1

[0241] 根据本发明的底漆料 P1 通过以所述顺序混合下列成分, 并使所得的混合物均化而制得:

[0242] 19 重量份的在 1.5. 中所述的蜡分散体

[0243] 18 重量份的在 1.3. 中所述的聚合物微粒 (M)

[0244] 15.0 重量份的在 1.4. 中所述的经稳定化的无机颗粒 (N)

[0245] 11.0 重量份的在 1.1. 中所述的粘结剂 (B)

[0246] 13.2 重量份的商购可得的、单体的六甲氧基甲基-蜜胺树脂 (Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG 公司的商品 **Maprenal®** MF900)

[0247] 0.5 重量份的商购可得的润湿添加剂, 其基于具有在 23℃ 下 150-280 mPa·s 粘度 (锥/板粘度计, 剪切速率 25 s⁻¹) 和 70% 的有效成分含量 (Cytec Surface Specialities 公司的商品 Additol XL 480) 的不含硅酮添加剂的胺树脂改性的丙烯酸类共聚物

[0248] 1.5 重量份的商购可得的、酸性、胺中和的催化剂, 其基于十二烷基苯磺酸 (King Industries Speciality Chemicals 公司的商品 **Nacure®** 5225)

[0249] 18 重量份的在 1.6. 中所述的铝效果颜料的糊状物

[0250] 3.8 重量份的丁醇

[0251] 底漆料 P1 在准备涂装时具有 23 秒 3 号福特杯的粘度和 39.8% 的固含量 (1 小时, 120℃)。

[0252] 2.2. 制备金属底漆料 PV1 (对比例)

[0253] 非本发明的底漆料 PV1 通过以所述顺序混合下列成分并将所得的混合物均化而制得:

[0254] 32 重量份的在 1.5. 中所述的蜡分散体

[0255] 18 重量份的在 1.3. 中所述的聚合物微粒 (M)

[0256] 13.0 重量份的在 1.1. 中所述的粘结剂 (B)

[0257] 13.2 重量份的商购可得的、单体的六甲氧基甲基-蜜胺树脂 (Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG 公司的商品 **Maprenal®** MF 900)

[0258] 0.5 重量份的商购可得的润湿添加剂,其基于具有在 23℃ 下 150–280mpa • s 粘度 (锥 / 板粘度计,剪切速率 25s⁻¹) 和 70% 的有效成分含量 (Cytec Surface Specialities 公司的商品 Additol XL 480) 的不含硅酮添加剂的胺树脂改性的丙烯酸类共聚物

[0259] 1.5 重量份的商购可得的、酸性、胺中和的催化剂,其基于十二烷基苯磺酸 (King Industries Speciality Chemicals 公司的商品 **Nacure®** 5225)

[0260] 18 重量份的在 1.6. 中所述的铝效果颜料的糊状物

[0261] 3.8 重量份的丁醇

[0262] 底漆料 PV1 在准备涂装时具有 20 秒 3 号福特杯的粘度和 42.3% 的固含量 (1 小时, 120℃)。

[0263] 2.3. 制备金属底漆料 PV2 (对比例)

[0264] 非本发明的底漆料 PV2 通过以所述顺序混合下列成分并将所得的混合物均化而制得:

[0265] 26 重量份的在 1.3. 中所述的聚合物微粒 (M)

[0266] 11 重量份的在 1.4. 中所述的经稳定化的无机颗粒 (N)

[0267] 15.0 重量份的在 1.1. 中所述的粘结剂 (B)

[0268] 15.0 重量份的商购可得的、单体的六甲氧基甲基-蜜胺树脂 (Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG 公司的商品 **Maprenal®** MF 900)

[0269] 0.5 重量份的商购可得的润湿添加剂,其基于具有在 23℃ 下 150–280mpa • s 粘度 (锥 / 板粘度计,剪切速率 25s⁻¹) 和 70% 的有效成分含量 (Cytec Surface Specialities 公司的商品 Additol XL 480) 的不含硅酮添加剂的胺树脂改性的丙烯酸类共聚物

[0270] 1.5 重量份的商购可得的、酸性、胺中和的催化剂,其基于十二烷基苯磺酸 (King Industries Speciality Chemicals 公司的商品 **Nacure®** 5225)

[0271] 18 重量份的在 1.6. 中所述的铝效果颜料的糊状物

[0272] 3.8 重量份的丁醇

[0273] 底漆料 PV2 在准备涂装时具有 21 秒 3 号福特杯的粘度和 40.9% 的固含量 (1 小时, 120℃)。

[0274] 2.4. 制备金属底漆料 PV3 (对比例)

[0275] 非本发明的底漆料 PV3 类似于底漆料 P1 制备,唯一的区别是,代替 15.0 重量份的在 1.4. 中所述的经稳定化的颗粒 (N) 而使用 15.0 重量份的在 1.7. 中所述的未经稳定化的颗粒 (NV)。底漆料 PV 3 在准备涂装时具有 23 秒 3 号福特杯的粘度和 39.6% 的固含量 (1 小时, 120℃)。

[0276] 2.5. 测试金属底漆料 P1、PV1、PV2 和 PV3

[0277] 通过在 40℃ 的温度下在 1 周期间内储存这些底漆料,并借助在 23℃ 下储存前后测量在 3 号福特杯中的流出粘度,测定金属底漆料 P1、PV1、PV2 和 PV3 的储存稳定性。结果在列于表 1 中。

[0278] 表 1:金属底漆料 P1、PV1、PV2 和 PV3 在 40℃ 的温度下储存 1 周前后的粘度

[0279]

底漆料	储存之前的粘度	储存之后的粘度
P1	23 秒	23 秒
PV1	20 秒	20 秒
PV2	21 秒	22 秒
PV3	23 秒	32 秒

[0280] 3. 1. 制备多层涂漆 1、V1、V2 和 V3

[0281] 为了测试底漆料 P1、PV1、PV2 和 PV3 的应用性能,以常规的和已知的方式制备尺寸为 30×70cm 的测试板。为此将由商购可得的且已知的且经烘焙的阴极析出的电泳涂漆 (BASF Coatings AG 公司的 **Cathoguard®** 300) 涂覆的钢板 (车体板坯),用商购可得的常规的 BASF Coating AG 公司的基于聚酯的腻子漆涂覆,此后将所得的腻子漆层在 5 分钟内在 20℃和 65%的相对空气湿度下晾置并在通风炉中在 30 分钟内在 140℃下烘焙。

[0282] 在冷却测试板到 20℃后,将底漆料 P1 或者 PV1 或者 PV2 或者 PV3 通过 ESTA- 双重涂覆 (Doppelauftrag) 以 18 μm 的干膜层厚度涂覆。随后将该底漆层晾置 5 分钟并用商购可得的 BASF Coatings AG 的单组分清漆 **Uregloss®** 以 45 μm 的干膜层厚度将该底漆层被覆。然后将该底漆层和清漆层在 10 分钟内在 140℃下烘焙,由此得到实施例 1 的根据本发明的赋予效果的多层涂漆和对比试验 V1、V2 和 V3 的非本发明的多层涂漆。

[0283] 3. 2. 测试所得到的多层涂漆 1、V1、V2 和 V3

[0284] 借助 K-Rite 公司的光谱光度计 (例如 MA48 多角度光谱光度计) 测量多层涂漆 1、V1、V2 和 V3。由根据两种多层涂漆测定的视角 15°、45° 和 110° 的亮度值,可以根据式

$$[0285] \quad FL_{X-Rite} = 2.69 (L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11} / (L_{45^\circ}^*)^{0.86}$$

[0286] 计算出所谓的 X-Rite 随角异色性指数。

[0287] 在多层涂漆 1 以及同样如在多层涂漆 V1、V2 和 V3 中均得到 $FL_{X-Rite} = 12$ 。因此,金属的随角异色性在所有涂层中都显得非常好。

[0288] 此外,根据 DIN 67530 测定光泽和雾度 (20°) 并用测量仪:Byk/Gardner 公司的 Waves can plus (长波 = LW;短波 = SW) 测定流平性。裂纹形成由视觉评价。测量结果列于表 2 中。

[0289] 在表 2 中所列的结果论证了,本发明的多层涂漆具有出色的随角异色效果,该随角异色效果 - 确实如此的话 - 伴有非常低的闪光效应。由此该颜色 - 金属 - 效果产生非常优雅的视觉印象。良好得几乎观察不到云斑。光泽和雾度以及流平性同样出色。尤其是本发明的多层涂漆在底漆中无裂纹形成。

[0290] 表 2:多层涂漆 1、V1 和 V2 的测试结果

[0291]

实施例	$FL_{X-Rite}L^*_{15^\circ}$	光泽	雾度	裂纹形成	长波	短波
1	12	91	11	无	10	25
V1	12	89	裂纹	裂纹	14	39
V2	12	90	42	无	12	35
V3	12	90	12	无	11	24

[0292] 此外,如下测试多层涂漆 1、V1、V2 和 V3 出现的视觉缺陷,尤其是出现的打磨斑:

[0293] 借助 Plochmann 公司的颗粒度为 800-1000 的砂纸在测试板上打磨出圆形和环形的打磨位置。用底漆料 P1 或者 PV1 或者 PV2 或者 PV3 和在 3.1. 中所述的清漆涂覆这些打磨位置并如在 3.1. 中所述的那样使其干燥。各个色调差异由视觉评价。此外,还由视觉评价云斑形成。获得的结果列于表 3 中。

[0294] 分数的含义:

[0295] 1 缺陷位置或云斑不可见

[0296] 2 可非常轻微地看见缺陷位置或者云斑

[0297] 3 可轻微地看见缺陷位置或者云斑

[0298] 4 可明显地看见缺陷位置或者云斑

[0299] 5 可非常明显地看见缺陷位置或者云斑

[0300] 表 3:视觉缺陷和浑浊的评价

[0301]

实施例	分数打磨斑	云斑
1	2	2
V1	3	3
V2	3	3
V3	2	2