



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405111 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201080017497. 8

B05D 7/14(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 21

B05D 7/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

102009018216. 0 2009. 04. 21 DE

(56) 对比文件

WO 2005/046889 A1, 2005. 05. 26,

CN 1353646 A, 2002. 06. 12,

US 2003/0190434 A1, 2003. 10. 09,

US 5552184 A, 1996. 09. 03,

US 4281075 A, 1981. 07. 28,

US 4504372 A, 1985. 03. 12,

WO 2005/046889 A1, 2005. 05. 26,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/002439 2010. 04. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/121799 DE 2010. 10. 28

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

审查员 郭志强

(72) 发明人 N·洛 V·库克 J·拉瓦拉耶

(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.

B05D 7/00(2006. 01)

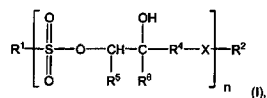
权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

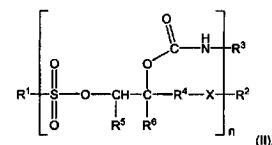
多层涂漆, 其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包括具有高固含量的底涂漆和清涂漆的多层涂漆, 它们各自含有至少一种式 (I) 或式 (II) 的磺酸化合物。本发明还涉及制备这些多层涂漆的方法以及它们的用途, 以及用该多层涂漆涂覆的基材。本发明还涉及式 (I) 和式 (II) 的磺酸化合物在高固含量的底涂漆和清涂漆中的



用途。



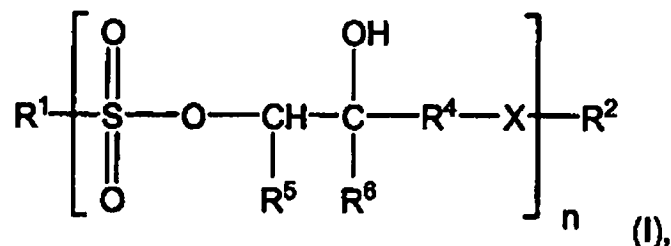
1. 多层涂漆,其包括:

i. 至少一层非水性底漆的底涂漆,所述底漆的固含量为基于该底漆的总重量计至少 35 重量%,和

ii. 至少一层非水性清漆的清涂漆,所述清漆的固含量为基于该清漆的总重量计至少 50 重量%,

其特征在于,在所述底漆和所述清漆中含有基于各自漆料总重量计各 0.5-3.0 重量% 的 A 或 B,

A. 至少一种式 (I) 的环氧-磺酸化合物



其中

n 为 1-10,

R¹为具有 1-18 个碳原子的单价或二价烷基或亚烷基,或者为用各 1-18 个碳原子单烷基化或二烷基化的苯基或萘基,

R⁵和 R⁶独立地为氢原子或者具有 1-12 个碳原子的烷基,或者 R⁵和 R⁶一起为具有 6-12 个碳原子的环烷基,

以及或者

a. R⁴为氢原子且不存在基团 R²和 X,

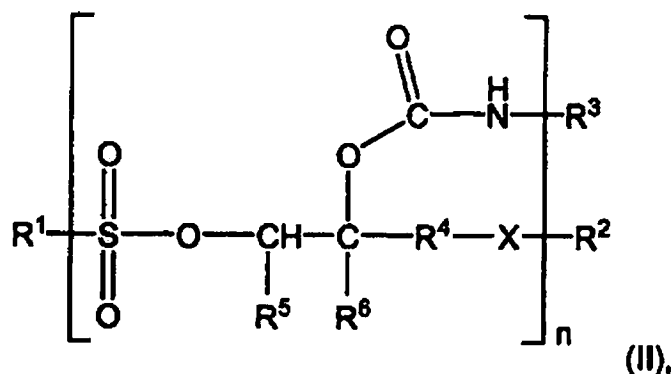
或者

b. R⁴为亚甲基,

R²为氢原子、具有 1-18 个碳原子的单价或多价烷基、双酚 A 基团或双酚 F 基团,其中这些基团可以被取代,且 X 为羧基或氧原子,其中 X 是任选的,

其中式 (I) 的化合物具有 350-2000g/mol 的数均分子量,其中在 n > 1 时,基团 R¹或 R²中的至少一个是至少二价的,

B. 至少一种式 (II) 的环氧-异氰酸酯-封端的磺酸化合物,



其中 R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、X、和 n 具有与式 (I) 化合物中相同的定义,和

R³为具有 1-18 个碳原子的烷基、链烯基、环烷基或芳基,或者为聚合物基团,它们可以

是取代的,其中在 $n > 1$ 时,基团 R^1 、 R^2 或 R^3 中的至少一个是至少二价的,

其中式 (II) 的化合物具有至少 1000g/mol 的数均分子量。

2. 根据权利要求 1 的多层涂漆,其特征在于,至少一种底漆或清漆包含至少一种其中 n 等于 1-5 的式 (I) 或 (II) 的化合物。

3. 根据前述权利要求任一项的多层涂漆,其特征在于,底漆和 / 或清漆各自彼此独立地含有基于各自漆料的总重量计各 1.5-3.0 重量%的至少一种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的多层涂漆,其特征在于,底漆和 / 或清漆各自彼此独立地含有各 1.8-2.7 重量%的至少一种式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物,基于各自漆料的总重量计。

5. 根据权利要求 1 或 2 的多层涂漆,其特征在于,底漆额外地含有

- a. 15-50 重量%的至少一种粘结剂,
- b. 5-30 重量%的至少一种作为交联剂的蜜胺树脂衍生物,
- c. 0.5-49 重量%的至少一种着色剂,
- d. 30-65 重量%的至少一种有机溶剂,
- e. 0.05-40 重量%的至少一种助剂或添加剂,

各自基于该底漆的总重量计,其中该底漆的所有成分的重量份额之和为 100%。

6. 根据权利要求 5 的多层涂漆,其特征在于,底漆包含作为添加剂的至少一种成分,该成分选自聚合物微粒、无机颗粒、蜡、和蜡状化合物。

7. 根据权利要求 1 或 2 的多层涂漆,其特征在于,清漆额外地含有

- a. 15-50 重量%的至少一种粘结剂,
- b. 5-30 重量%的至少一种作为交联剂的蜜胺树脂衍生物,
- c. 30-50 重量%的至少一种有机溶剂,
- d. 0.05-40 重量%的至少一种助剂或添加剂,

各自基于该清漆的总重量计,其中该清漆的所有成分的重量份额之和为 100%。

8. 根据权利要求 1 或 2 的多层涂漆,其特征在于,包括至少一层其它的底漆的底涂漆,该底漆的固含量为基于各自漆料的总重量计至少 35 重量%,该底漆含有一种或多种相同或不同的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 的多层涂漆,其特征在于,包括至少一层其它的底漆 BI 的底涂漆,该底漆既不含有式 (I) 化合物也不含有式 (II) 化合物。

10. 制备前述权利要求任一项的多层涂漆的方法,其特征在于,以这样的顺序

- a. 首先将至少一种固含量为基于底漆的总重量计至少 35 重量%的底漆,和随后
- b. 将至少一种固含量为基于清漆的总重量计至少 50 重量%的清漆,

施涂到基材上,其中在该底漆和该清漆中含有基于各自漆料的总重量计各 0.5-3.0 重量%的至少一种式 (I) 化合物或至少一种式 (II) 化合物。

11. 根据权利要求 10 的制备多层涂漆的方法,其特征在于,以这样的顺序

- a. 首先将至少一种底漆 BI,该底漆既不含有式 (I) 化合物也不含有式 (II) 化合物,
- b. 随后将至少一种固含量为至少 35 重量%的底漆,基于该底漆的总重量计,和
- c. 之后至少一种固含量为至少 50 重量%的清漆,基于该清漆的总重量计,

施涂到基材上,其中在第二底漆和清漆中含有基于各自漆料的总重量计各 0.5-3.0 重

量%的至少一种式(I)化合物或至少一种式(II)化合物。

12. 如权利要求1中所限定的式(I)和/或式(II)的磺酸化合物作为催化剂在固含量为基于底漆的总重量计至少35重量%的非水性底漆和固含量为基于清漆总重量计至少50重量%的非水性清漆中用于制备多层涂漆的用途,其中在所述底漆和所述清漆中含有基于各自漆料总重量计各0.5-3.0重量%的A或B,

A. 至少一种如权利要求1中所限定的式(I)的环氧-磺酸化合物,

B. 至少一种如权利要求1中所限定的式(II)的环氧-异氰酸酯-封端的磺酸化合物。

13. 涂覆有权利要求1-9中任一项的多层涂漆的由金属和/或塑料构成的基材。

14. 权利要求1-9中任一项的多层涂漆的用途,用于汽车批量涂漆,用于商用车辆涂漆和汽车维修涂漆,用于涂覆用于造船和飞机制造的构件或者用于家用设备和电气设备或它们的部件的构件。

多层涂漆,其制备方法及其用途

发明领域

[0001] 本发明涉及多层涂漆,其制备方法,其用途,以及涂覆有所述多层涂漆的基材。

现有技术

[0002] 长久以来已知的含溶剂的涂料、特别是所谓的底漆和清漆以及采用它们制得的单层或多层的赋予颜色和 / 或赋予效果的涂漆具有非常好的应用技术性能。

[0003] 然而,市场上不断增长的技术和美观要求,尤其是汽车生产商及其客户的要求使得必须持续发展迄今为止所达到的技术和美观水平。

[0004] 尤其必须提供新的涂层剂,所述涂层剂能够改善施加至多层涂漆,例如用于将挡风玻璃粘合至所述多层涂漆的粘合剂的粘附性。然而,在此不应丧失由已知底漆和清漆以及由它们所制备的多层涂漆所达到的优点,而是保持至少相同的,优选更强的表现。

[0005] 由底涂漆和清涂漆组成的多层涂漆在汽车工业中是普遍的。它们被使用是由于它们突出的性能特征如耐刮性、耐化学品性、和耐候性,且也由于它们的高光泽度。另外,出于环境保护的原因,必须提供具有越来越低溶剂含量且由此越来越高固含量(所谓的 High Solids,缩写为 HS) 的涂层剂。

[0006] 符合对挥发性有机成分(VOC)的限制且具有消费者所要求的高耐刮性的高固含量清漆主要基于含氨基甲酸酯的粘结剂体系,其与单体型交联树脂如六(甲氧基甲基)蜜胺(HMMM)或混合醚化的蜜胺,并且与聚合的粘结剂组合,形成紧密网络。挥发性有机成分包括溶剂以及来自成膜反应的挥发性消除产物(参考 **Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York 1998, ISBN3-13-776001-1,第 612 页,关键词“Volatile organic compound”(VOC))。

[0007] 多层涂漆中的底涂漆典型地包括粘结剂和交联剂。粘结剂经常在聚合物网络上具有羟基官能团。所用的交联剂典型为单体型交联剂如六(甲氧基甲基)蜜胺(HMMM)或混合醚化的蜜胺。

[0008] 具有单体型蜜胺树脂作为交联剂的底涂漆和清涂漆还包括强酸催化剂,由此确保单体单元的交联。本文中所使用的酸催化剂是芳族磺酸(例如对甲苯磺酸 pTSA,二壬基萘磺酸 DNNSA,十二烷基苯磺酸 DDBNS)、苯基磷酸、丁基磷酸酯、和羟基磷酸酯。酸催化剂主要由胺基封闭,由此确保涂料体系的稳定性和耐久性。通常,使用叔烷基化的或杂环胺,如 2-氨基-2-甲基丙醇、二异丙醇胺、二甲基噁唑烷、三甲基胺等。此时胺与酸催化剂形成络合物,由此防止粘结剂与蜜胺之间的过早反应。在烘烤多层体系时,胺络合物发生分离,由此释放出催化剂的酸官能团且作为质子给体催化蜜胺-粘结剂-反应。

[0009] 多层涂漆如下制备,在预先施涂着色的底漆和短暂的闪蒸时间之后,在无烘烤步骤(湿碰湿法)的情况下覆涂清漆,并随后将底涂漆和清涂漆一起烘烤。

[0010] 在新型 3-湿-涂层法中,将底漆作为底涂剂替代物来施涂。在短暂的闪蒸时间之后,覆涂着色的底漆和在重复的短暂闪蒸时间之后在无烘烤步骤(湿碰湿碰湿法)的情况下覆涂清漆。随后将全部三层(底漆 I+II 和清漆)一起烘烤。WO 2006/062 666 A1 和申

请 EP 1940977 中描述了 3- 湿法的实例。

[0011] 不但在湿碰湿法中而且在湿碰湿碰湿法中可能出现至少一个层、主要是上方的层的发黄。

[0012] 尤其是在多层涂漆烘烤过度（这在批量涂漆中任何时候都可能发生）时，出现发黄现象。根据 DIN 6167 :1980-01, 由于诸如辐射、温度、湿度、和化学反应的影响，当在所涉及的材料方面确定显著的 黄度值时，如在白色、浅色调、还有彩色的高光泽和丝绸光泽涂漆中，称作发黄（ **Römp**p Lexikon Lacke und Druckfarben, 第 601 页，关键词“Vergilbung”[发黄]）。

[0013] 烘烤过度是采用比完全交联所需数量更高的能量供给来烘烤漆料的术语（超过烘烤时间和 / 或烘烤温度）（ **Römp**p Lexikon Lacke und Druckfarben, 第 585 页，关键词“**Überbrennen**”[烘烤过度]）。

[0014] 由 US 5, 288, 820 已知，通过胺与乙酰乙酸酯基团和醛基团的反应获得二氢吡啶衍生物，其公知具有非常强的黄色着色。

[0015] US 4, 369, 301 描述了具有酰肼基团的双组份聚氨酯树脂，由此减少了发黄。

[0016] US 5, 112, 931 使用酰肼基团来减少具有封闭的多异氰酸酯漆料的单组分丙烯酸酯中的发黄。

[0017] 在例如钢质车身上多层涂漆的发黄是非常不期望的，因为在随后操作中塑料附件被安装在该车身上，由此造成在色调一致性方面的问题（颜色协调）。

[0018] 欧洲专利 EP 0377931 B1 中描述了磺酸化合物用于漆和涂层剂，特别是清漆，其适合用于电喷射施涂且具有高储存稳定性。在这些试剂储存时，较低程度地发生褪色。

[0019] 含溶剂的高固含量涂层剂目前需要使用低粘度粘结剂以及基于蜜胺的低反应性交联树脂。

[0020] 为了在降低的烘烤温度或者减少的烘烤时间的情况下，由低聚物型起始成分可以形成聚合物型、耐化学性网络，催化剂的使用是必须的。在此，可以使具有反应性官能团例如羟基、氨基甲酸酯或胺基的丙烯酸酯、聚氨酯、和聚酯与蜜胺脲反应。选择适宜的催化剂可以实现缩短的烘烤时间、低烘烤温度、改进的粘附性能、以及针对发黄反应的更大耐受性。在车辆制造中使用新型减重材料如铝或塑料导致这些材料不同的加热分布。由于材料不同的传热的明显温度波动可能导致，特别是在不期望的烘烤过度的情形下，在浅色的单色 - 或者金属性多层涂漆中严重的发黄。

[0021] 高固含量底漆和清漆典型地由单体型交联树脂如六（甲氧基甲基）蜜胺（HMMM）或混合醚化的蜜胺构成。与羟基 - 或氨基甲酸酯 - 官能团的交联反应最好采用强酸催化剂如十二烷基苯磺酸（DDBSA）、二壬基萘磺酸（DNNSA）或对甲苯磺酸（p-TSA）进行。具有高 NH 基团含量的更具反应性的聚合物型交联树脂采用封端型催化剂会更好地反应。

[0022] 对于高固含量漆料，储存时明显的粘度变化是不期望的，因为为了处理些材料会需要高水平的溶剂调节添加。这将必然使固含量显著降低，这会带来增加的 VOC 水平。

[0023] 技术问题

[0024] 本发明所基于的任务是消除现有技术的上述缺陷。应当提供基于高固含量底漆和清漆的多层涂漆，其特别是在过度烘烤时，相比现有技术的多层涂漆表现出更低程度的发黄反应。同时高固含量底漆和清漆应当具有良好的储存稳定性，且特别是无粘度增加。由

此漆料在储存之后应当具有这样的粘度,该粘度使得所述漆料无需进一步添加溶剂就可例如通过喷涂来施涂。

[0025] 由此发现一种多层涂漆,其由高固含量底漆和清漆组成,且在该多层涂漆中存在着涂漆的低发黄与漆料的良好储存稳定性之间平衡。

[0026] 另外,应当不丧失通过已知固含量底漆和清漆以及由它们制得的底涂漆和清涂漆所实现的优点如良好的流平性、少量形成针孔、和高度颜色一致性,而是保持至少相同的程度,优选更强的表现。另外,该涂漆应当具有良好的粘附性。

[0027] 所得的多层涂漆应当尤其不具有或具有尽量少的雾影(雾度)和非常好的总体视觉印象(外观)。另外,该多层涂漆应当没有膜缺陷,如开裂(大龟裂)、明-暗阴影(云斑)和针孔。另外,该多层涂漆应当不表现出任何视觉缺陷,例如砂纸纹。

[0028] 本发明还应当提供制备所述多层涂漆的方法。

[0029] 此外,应当提供涂覆有所述多层涂漆的由金属和/或塑料构成的基材。

[0030] 技术方案

[0031] 令人吃惊地,已发现了这样的多层涂漆,其表现出更低程度的发黄、特别是在烘烤过度时,同时具有高固含量底漆和高固含量清漆的良好储存稳定性(在下文中称作本发明的多层涂漆)。

[0032] 本发明的多层涂漆包括

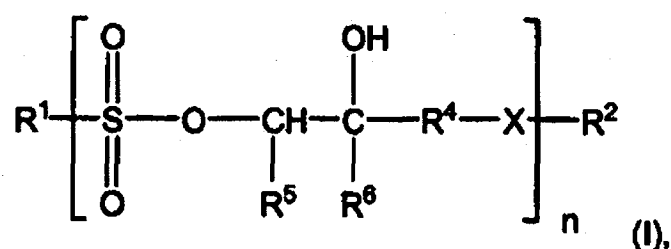
[0033] i. 至少一层非水性底漆的底涂漆,所述底漆的固含量为基于该底漆的总重量计至少 35 重量%,和

[0034] ii. 至少一层非水性清漆的清涂漆,所述清漆的固含量为基于该清漆的总重量计至少 50 重量%,

[0035] 其特征在于,在所述底漆和所述清漆中含有基于各自漆料总重量计各 0.5-3.0 重量%的 A 或 B

[0036] A. 至少一种式 (I) 的环氧-磺酸化合物

[0037]



[0038] 其中

[0039] n 为 1-10,

[0040] R¹为具有 1-18 个碳原子的单价或二价烷基或亚烷基,或者为用各 1-18 个碳原子单烷基化或二烷基化的苯基或萘基,

[0041] R⁵和 R⁶独立地为氢原子或者具有 1-12 个碳原子的烷基,或者 R⁵和 R⁶一起为具有 6-12 个碳原子的环烷基,

[0042] 以及或者

[0043] a. R⁴为氢原子且不存在基团 R²和 X,或者

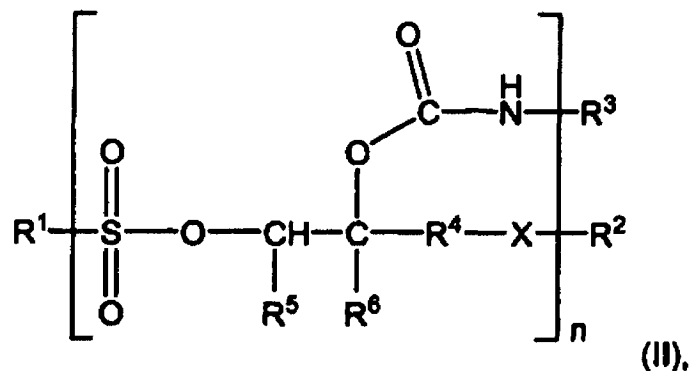
[0044] b. R⁴为亚甲基,

[0045] R^2 为氢原子、具有 1-18 个碳原子的单价或多价烷基、双酚 A 基团或双酚 F 基团,其中这些基团可以被取代,且 X 为羧基或氧原子,其中 X 是任选的,

[0046] 其中式 (I) 的化合物具有 350-2000g/mol 的数均分子量,且在 $n > 1$ 时,基团 R^1 或 R^2 中的至少一个是至少二价的,

[0047] B. 至少一种式 (II) 的环氧-异氰酸酯-封端的磺酸化合物,

[0048]



[0049] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X、和 n 具有与式 (I) 化合物中相同的定义,和

[0050] R^3 为具有 1-18 个碳原子的烷基、链烯基、环烷基或芳基,或者为聚合物基团,其中 R^3 可以是取代的,

[0051] 其中在 $n > 1$ 时,基团 R^1 、 R^2 或 R^3 中的至少一个是至少二价的,

[0052] 其中式 (II) 的化合物具有至少 1000g/mol 的数均分子量。

[0053] 在此特别令人吃惊的是,当不但在清漆中而且在底漆中存在至少各一种式 (I) 和 / 或 (II) 的磺酸化合物时,则在漆料的储存稳定性良好的同时,在烘烤过度时尤其出现发黄程度的明显降低。

[0054] 另外,该底涂漆和清涂漆表现出良好流平性、少量形成针孔、和高度颜色一致性,以及良好粘附性。

[0055] 本发明的多层涂漆显示良好雾度和非常好的总体视觉外观。另外,该多层涂漆没有漆膜缺陷,如开裂(大龟裂)、明-暗阴影阴影(云斑)、和针孔。另外,该多层涂漆不表现出任何视觉缺陷。

[0056] 式 (II) 的磺酸化合物在欧洲专利 EP 0377931B1 中详细描述。式 (I) 的磺酸化合物在式 (II) 化合物的制备中同样在欧洲专利 EP0377931B1 中描述。

[0057] 基团 R^3 是具有 1-18 个碳原子的任选取代的烷基、链烯基、环烷基或芳基,或者聚合物基团。聚合物基团 R^3 还可以带有酯、醚、异氰酸酯和 / 或基于异氰酸酯的基团。作为聚合物基团 R^3 考虑例如基团 R^3 , 其在式 (I) 化合物与异氰酸酯 $OCN-R^3$ 的反应中作为式 (II) 中的基团 R^3 获得。适宜异氰酸酯 $OCN-R^3$ 的实例是六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、三甲基己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、基于亚甲基-双苯胺的二异氰酸酯例如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、双(4-异氰酸基环己基)甲烷或四甲基二甲苯二异氰酸酯,具有末端异氰酸酯基团的聚酯或聚醚例如 1mol 聚丙二醇与 2mol 异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物、或者由新戊二醇和己二酸形成的聚酯二醇与过量异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物。

[0058] 在本发明的意义中,本发明多层涂漆中包括的固含量为至少 35 重量%的底漆还

描述为高固含量底漆。类似地,固含量为至少 50 重量%的清漆称作高固含量清漆。底漆和清漆的固含量根据 DIN IS03251 测量以 1.0g 的初始重量在 60 分钟的测试持续时间在 125℃ 的温度下进行测量。

[0059] 本发明进一步提供了制备多层涂漆的方法。另外,本发明还提供了式 (I) 和 / 或 (II) 的磺酸化合物作为催化剂在高固含量底漆和清漆中用于制备本发明多层涂漆的用途。最后,本发明提供了涂覆有本发明多层涂漆的由金属和 / 或塑料构成的基材。

[0060] 发明详述

[0061] 本发明的优选实施方式如从属权利要求所述。

[0062] 本发明的多层涂漆包括至少一个固含量基于底漆的总重量计为至少 35 重量%的非水性底漆的底涂漆,和至少一个固含量基于清漆的总重量计为至少 50 重量%的非水性清漆的清涂漆,其中在所述底漆和所述清漆中含有基于各自漆料总重量计各 0.5-3.0 重量%的至少一种式 (I) 的环氧-磺酸化合物或者至少一种式 (II) 的环氧-异氰酸酯-封端的磺酸化合物。

[0063] 本发明多层涂漆的一种或多种底漆以及一种或多种清漆还称作本发明多层涂漆的涂层剂。

[0064] 本发明的多层涂漆也可以由高固含量底漆和清漆构成,其彼此独立地包括至少一种式 (I) 化合物和至少一种式 (II) 化合物。

[0065] 优选地,本发明多层涂漆的底涂漆和 / 或清漆,各自彼此独立地,含有各 1.5-3.0 重量%、更优选 1.8-2.7 重量%的至少一种式 (I) 和 / 或式 (II) 的化合物。

[0066] 式 (I) 化合物具有 350-2000g/mol、优选 500-1800g/mol 的数均分子量。式 (II) 化合物优选地具有 1000-4000g/mol、更优选 1000-3000g/mol 的数均分子量。数均分子量通过凝胶渗透色谱法依据用于 THF-可溶性聚合物的 DIN 55672-1 (2007-08 版) 测量,使用四氢呋喃作为洗脱剂。采用聚苯乙烯标准物进行校正。

[0067] 有利地,本发明多层涂漆的涂层剂包括至少一种其中 n 等于 1-5 的式 (I) 或 (II) 的化合物,优选地 n = 1。特别有利地,本发明多层涂漆的至少一种底漆和至少一种清漆包括至少各一种其中 n 等于 1-5 的式 (I) 或 (II) 的化合物,优选地 n = 1。

[0068] 在另一优选实施方式中,式 (I) 和 (II) 的化合物中 R¹ 为对-甲基苯基、十二烷基苯基或二壬基萘基。特别优选对-甲基苯基和十二烷基苯基。

[0069] 在一种优选实施方式中,本发明多层涂漆的底漆额外地含有

[0070] a. 15-50 重量%的至少一种粘结剂,

[0071] b. 5-30 重量%的至少一种作为交联剂的蜜胺树脂衍生物,

[0072] c. 0.5-49 重量%的至少一种着色剂,

[0073] d. 30-65 重量%的至少一种有机溶剂,

[0074] e. 0.05-40 重量%的至少一种助剂或添加剂,

[0075] 各自基于该底漆的总重量计,该底漆所有成分的重量份额之和为 100%。

[0076] 本发明多层涂漆的底漆包含作为添加剂的至少一种成分,该成分选自聚合物微粒、无机颗粒、蜡、和蜡状化合物。

[0077] 在一种优选实施方式中,本发明多层涂漆的清漆额外地含有

[0078] a. 15-50 重量%的至少一种粘结剂,

[0079] b. 5-30 重量%的至少一种作为交联剂的蜜胺树脂衍生物,

[0080] c. 30-50 重量%的至少一种有机溶剂,

[0081] d. 0.05-40 重量%的至少一种助剂或添加剂,

[0082] 各自基于该清漆的总重量计,该底漆所有成分的重量份额之和为100%。本发明多层涂漆的清漆可以进一步包括催化剂,诸如商品锡催化剂和 / 或磷酸催化剂。

[0083] 本发明多层涂漆典型地具有这样的结构,即首先将打底漆涂覆到基材上并任选地施涂二道底漆。在其上存在至少一层本发明多层涂漆的底漆的底涂漆,以及在其之上存在至少一层本发明多层涂漆的清漆的清涂漆。

[0084] 基材典型地配备有打底漆和任选地二道底漆,它们采用传统方法如电沉积涂漆、浸涂、刮涂、喷涂、滚涂等来施涂。优选地,在施涂底漆和清漆之前将打底漆至少部分地或完全地固化。打底漆或者二道底漆的固化典型地通过加热到 80-170℃ 的温度保持 3-30 分钟来进行。

[0085] 本发明多层涂漆优选地施涂到由金属和 / 或塑料构成的基材上。

[0086] 本发明多层涂漆的至少一种底漆和至少一种清漆施涂到打底漆或者二道底漆层上。

[0087] 在一种实施方式中,该多层涂漆包含至少一层固含量为基于漆料的总重量计至少 35 重量%的底漆的另一底涂漆,所述底漆包含一种或多种相同或不同的式 (I) 和 / 或 (II) 化合物。

[0088] 本发明多层涂漆还可以包括至少一层其它的底漆 BI 的底涂漆,其中该底漆既不含式 (I) 化合物也不含式 (II) 化合物。底漆 BI 的固含量基于该底涂漆的总重量计为至少 35 重量%。

[0089] 在一种优选实施方式中,该多层涂漆具有这样的结构,使得最顶部的涂层是本发明多层涂漆的清漆的清涂漆。其下是本发明多层涂漆的底漆的底涂漆。由此优选在本发明多层涂漆的两个最顶部的层中都含有至少各一种式 (I) 或 (II) 的化合物。特别优选地,本发明多层涂漆包括一层或两层底涂漆和清涂漆。

[0090] 由两种底漆和一种清漆形成的涂层可以以 3- 湿法固化。

[0091] 本发明多层涂漆的底漆和清漆通过施涂液体涂层剂的传统方法来施涂,例如浸涂、刮涂、喷涂、滚涂等,但是特别地通过喷涂。优选采用喷涂方法,例如压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋涂、或静电喷涂 (ESTA),任选地与热喷施涂例如热空气 (热喷涂) 相结合。特别有利的是,在第一次施涂中通过 ESTA 施涂底漆且在第二次施涂中气动地施涂。

[0092] 优选地,将施涂的底漆短暂闪蒸或短暂干燥,通常在 30 到小于 100℃ 的温度下保持 1-15 分钟。然后施涂清漆。

[0093] 将施涂的底漆和施涂的清漆一起热固化。只要清漆还仍可用光化辐射固化,则还通过用光化辐射进行辐照来进行后固化。

[0094] 在一定静置时间之后可以进行固化。该静置时间可以持续 30 秒到 2 小时,优选 1 分钟到 1 小时,且更特别地 1 到 45 分钟。静置时间例如用于漆膜的流平和用于漆膜的脱气,或者用于挥发性成分的蒸发。静置时间可以通过施加高达 90℃ 的升高的温度和 / 或通过 < 10g 水 /kg 空气的降低的空气湿度而延长和 / 或缩短,只要这样不会导致漆膜的任何损伤或变化,例如过早的完全交联。

[0095] 固化典型地在 90 到 160°C 之间的温度下进行 15 到 90 分钟的时间。

[0096] 对于湿底涂漆和湿清涂漆的干燥和 / 或调节, 优选采用热和 / 或对流方法, 其中使用传统和已知的设备如隧道式炉、NIR 和 IR 加热器、风扇、和吹风隧道。也可以将这些形式的设备彼此组合。

[0097] 在本发明的多层涂漆中, 底涂漆典型地具有 3-40 μm 、优选 5-30 μm 、且特别地 7-25 μm 的干膜厚度, 且清涂漆通常具有 10-120 μm 、优选 30-80 μm 、更特别地 40-70 μm 的干膜厚度。

[0098] 任选存在的底漆 BI 的另一底涂漆通常具有 3-40 μm 、优选地 5-30 μm 、且特别优选地 7-25 μm 的干膜厚度。

[0099] 本发明额外地提供了制备多层涂漆的方法, 其包括以这样的顺序

[0100] a. 首先将施涂至少一种基于该底漆的总重量计固含量为至少 35 重量%的底漆, 和随后

[0101] b. 将至少一种固含量为基于清漆的总重量计至少 50 重量%的清漆,

[0102] 到基材上, 其中在该底漆和清漆中含有基于各自漆料的总重量计各 0.5-3.0 重量%的至少一种式 (I) 化合物或至少一种式 (II) 化合物。优选地, 该底漆的底涂漆和该清漆的清涂漆形成两个上下彼此重叠的层。对于优选的实施方式, 参考本发明多层涂漆的底漆和清漆。

[0103] 在另一实施方式中, 本发明涉及制备多层涂漆的方法, 其中以这样的顺序

[0104] a. 首先将至少一种底漆 BI, 该底漆既不含有式 (I) 化合物也不含有式 (II) 化合物,

[0105] b. 随后将至少一种固含量为基于底漆的总重量计至少 35 重量%的底漆, 和

[0106] c. 之后将至少一种固含量为基于清漆的总重量计至少 50 重量%的清漆,

[0107] 施涂到基材上, 其中在步骤 b 的底漆中和在清漆中含有基于各自漆料的总重量计各 0.5-3.0 重量%的至少一种式 (I) 化合物或至少一种式 (II) 化合物。优选地, 步骤 b 的底漆的底涂漆和随后的清漆的清涂漆形成两个上下彼此重叠的层。对于优选的实施方式, 参考本发明多层涂漆的底漆和清漆。

[0108] 底漆 BI 的固含量基于该底漆 BI 的总重量计为至少 35 重量%。

[0109] 另外, 本发明提供了式 (I) 和 / 或式 (II) 的磺酸化合物作为催化剂在固含量为至少 35 重量%的底漆, 和固含量为至少 50 重量%的清漆中, 分别基于各自漆料的总重量计, 用于制备多层涂漆的用途。式 (I) 和 (II) 的催化剂, 作为质子给体, 催化蜜胺 - 粘结剂反应。对于优选的实施方式, 参考本发明多层涂漆的底漆和清漆。

[0110] 本发明还包括涂覆有本发明多层涂漆的由金属和 / 或塑料构成的基材。

[0111] 本发明另一方面是本发明多层涂漆的用途, 用于汽车批量涂漆, 用于商用车辆涂漆和汽车维修涂漆, 用于造船和飞机制造组件或者家用设备和电气设备或其部件的涂覆。

[0112] 粘结剂

[0113] 本发明多层涂漆的底漆和清漆可以物理固化。

[0114] 出于本发明的目的, 术语“物理固化”表示由于涂层剂中失去溶剂导致成膜的涂层剂膜固化, 借助于粘结剂聚合物分子的循环而在涂层内形成连接 (参考 **Römpf** Lexikon Lacke und Druckfarben, 第 73 和 74 页, 标题“Bindemittel”[粘结剂])。否则, 通过粘结

剂颗粒的聚结而发生成膜（参考 **Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, 第 274 和 275 页, 标题 “**Härtung**” [固化]）。典型地, 对于该目的而言交联剂并非必须的。适当的话, 空气氧、加热或暴露于光化辐射可以帮助该物理交联。

[0115] 底涂漆和 / 或清漆可以是可热固化的。这样可以包括自交联或外交联。

[0116] 出于本发明目的, 术语“自交联”表示粘结剂参与与其自己的交联反应的能力。关于这一点的前提是, 粘结剂已包括两种类型的对于交联而言所需的互补反应性官能团, 或者粘结剂含有能够与“自身”反应的反应性官能团。另一方面, 外部交联涂层剂是其中再粘结剂中存在互补反应性官能团中的一类, 且交联剂中存在另一类的那些。关于这一点的进一步详细内容, 参考 **Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Gerog Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “**Härtung**” [固化], 第 274-276 页, 特别是第 275 页下半部分。

[0117] 适宜的粘结剂是汽车工业领域中底漆和清漆中典型使用的粘结剂, 采用本领域技术人员熟知的方式选择制备所使用的这些粘结剂中采用的合成成分的种类和用量, 已控制用于底漆和清漆的粘结剂的性能以及由此适用性。

[0118] 一方面, 优选采用含有硫醇、羟基、N- 甲基氨基、N- 烷氧基甲基氨基、亚氨基、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和 / 或羧基, 优选羟基或羧基的粘结剂; 且另一方面, 优选采用含有酸酐、羧基、环氧、封端异氰酸酯、脲烷、羟甲基、羟甲基醚、硅氧烷、碳酸酯、氨基、羟基和 / 或 β - 羟基烷基酰胺基团, 优选环氧、 β - 羟基烷基酰胺、封端和非封端异氰酸酯、脲烷或烷氧基甲基氨基的交联剂。

[0119] 在自交联漆料的情形下, 粘结剂更特别地含有羟甲基、羟甲基醚和 / 或 N- 烷氧基甲基氨基基团。

[0120] 特别适合用于本发明多层涂漆的漆料的互补反应性官能团在一方面是羟基, 且在另一方面是封端和非封端异氰酸酯、脲烷或烷氧基甲基氨基基团。

[0121] 关于上述反应性官能团的粘结剂官能度可以非常宽泛地变化, 且特别地通过每种情形下目标交联密度和 / 或所用交联剂的官能度来确定。在含羟基的粘结剂的情形下, 例如, OH 值优选为 15-300、更优选 20-250、特别优选 25-200、非常优选 30-150、且尤其是 35-120mgKOH/g, 依据 DIN 53240。

[0122] 上述互补官能团可以依据常规且已知的聚合物化合物方法结合到粘结剂上。例如, 可以通过结合带有相应反应性官能团的单体, 和 / 或通过聚合物 - 类似的反应来进行。

[0123] 适宜粘结剂通常具有 400-5000g/mol 的数均分子量。分子量通过 GPC 分析来测量, 在苯乙烯 - 二乙烯基苯柱子上使用 THF (+0.1% 乙酸) 作为洗脱剂 (1ml/min)。采用聚苯乙烯标准物进行校正。

[0124] 粘结剂的用量优选为 15-50 重量%, 更优选为 20-40 重量%, 各自基于底涂漆或清漆的总重。

[0125] 适宜粘结剂的实例包括无规、交替和 / 或嵌段的, 线性和 / 或支化的和 / 或梳状的烯属不饱和单体的 (共) 聚合物, 或者加聚树脂和 / 或缩聚树脂。关于这些方面的进一步详细内容, 参考 **Römp** Lexikon Lacke und Druckfarben, 第 457 页, 标题 “Polyaddition” 和 “Polyadditionsharze” (Polyaddukte) [加聚树脂 (加聚物)], 以及第 463 和 464 页, 标题 “Polykondensate” [缩聚物]、 “Polykondensation” [缩聚]、和

“Polykondensationsharze”[缩聚树脂],以及第 73 和 74 页,标题“Bindemittel”[粘结剂]。

[0126] 适宜(共)聚合物的实例是(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物或者部分水解的聚乙烯基酯,特别是(甲基)丙烯酸酯共聚物。术语(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。

[0127] 适宜加聚树脂和/或缩聚树脂的实例是聚酯、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,特别是聚酯。

[0128] 这些粘结剂之中,(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物和聚酯、特别是(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物特别有利,且由此是特别优选的。

[0129] 适宜的聚酯树脂可以是饱和的或不饱和的,特别是饱和的,且描述于例如 EP-B-787 159 第 4 页第 26-53 行。

[0130] 适宜的丙烯酸酯树脂可以通过本领域技术人员知晓的方法来制备,使用含有反应性官能团的烯属不饱和单体,适当的话与不含反应性官能团的单体组合。

[0131] 含有反应性官能团的适宜烯属不饱和单体的实例如下:

[0132] a) 每分子带有至少一个羟基、氨基、烷氧基甲基氨基、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯或亚氨基的单体,如

[0133] - 丙烯酸、甲基丙烯酸或另一 α , β -烯属不饱和羧酸的羟基烷基酯,所述羧酸衍生自用酸酯化的链烷二醇,或者其可通过将 α , β -烯属不饱和羧酸与亚烷基氧化物如环氧乙烷或环氧丙烷反应获得,特别是丙烯酸、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基烷基酯,其中羟基烷基含有高达 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 2-羟基乙酯、2-羟基丙酯、3-羟基丙酯、3-羟基丁酯、4-羟基丁酯,或羟基环烷基酯如 1,4-双(羟基甲基)环己烷、八氢-4,7-甲烷合-1H-茛二甲醇或甲基丙二醇单丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、单乙基丙烯酸酯、单巴豆酸酯、单马来酸酯、单富马酸酯或单衣康酸酯,环状酯的反应产物如 ϵ -己内酯,和这些羟基烷基或羟基环烷基酯;

[0134] - 烯属不饱和醇如烯丙醇;

[0135] - 多元醇如三羟甲基丙烷单烯丙基或二烯丙基醚或者季戊四醇单烯丙基、二烯丙基或三烯丙基醚;

[0136] - 丙烯酸和/或甲基丙烯酸与每分子具有 5-18 个碳原子的 α -支化单羧酸、更特别地 Versatic[®]酸的缩水甘油酯的反应产物,或者代替该反应产物的,等量丙烯酸和/或甲基丙烯酸,其在聚合反应之中或之后,随后与每分子具有 5-18 个碳原子的 α -支化单羧酸、更特别地 Versatic[®]酸的缩水甘油酯反应;

[0137] - 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;

[0138] -N,N-二(甲氧基甲基)氨基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或者 N,N-二(丁氧基甲基)氨基丙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

[0139] -(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;

[0140] - 丙烯酰基氧基 - 或甲基丙烯酰基氧基乙基、- 丙基或 - 丁基氨基甲酸酯或脲基甲酸酯, 含有氨基甲酸酯基团的适宜单体的其它实例描述专利文献 US 3, 479, 328、US 3, 674, 838、US 4, 126, 747、US 4, 279, 833 或 US 4, 340, 497。

[0141] b) 每分子带有至少一个酸基团的单体, 如

[0142] - 丙烯酸、丙烯酸 β - 羧基乙酯、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸或衣康酸;

[0143] - 烯属不饱和磺酸或膦酸或者它们的部分酯;

[0144] - 单 (甲基) 丙烯酰基氧基乙基马来酸酯、琥珀酸酯或邻苯二甲酸酯; 或者

[0145] - 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)。

[0146] c) 含有环氧基团的单体, 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。

[0147] 具有更高官能度的上述类型单体通常少量使用。出于本发明的目的, 少量的较高官能度单体表示不会导致共聚物、特别是 (甲基) 丙烯酸酯共聚物交联或凝胶化的那些用量。

[0148] 并不具有反应性官能团的适宜烯属不饱和单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸或另一 α , β - 烯属不饱和羧酸的烷基酯, 乙烯基芳族化合物, 及这些单体的混合物。

[0149] 还适合作为粘结剂的是聚氨酯树脂。聚氨酯树脂以本领域技术人员熟知的方式获得, 通过使如下反应

[0150] - 至少一种选自聚酯多元醇和聚醚多元醇的多元醇, 优选地具有 400-5000 的数均分子量, 和

[0151] - 至少一种多异氰酸酯, 以及

[0152] - 如果期望的话, 至少一种分子中含有一个异氰酸酯 - 反应性官能团和至少一个 (任选地) 阴离子基团化合物,

[0153] - 如果期望的话, 至少一种含有至少一个异氰酸酯 - 反应性官能团的另一化合物, 和

[0154] - 如果期望的话, 至少一种分子中含有羟基和 / 或氨基的化合物, 数均分子量为 60-600 道尔顿。

[0155] 这类聚氨酯描述于例如欧洲专利申请 EP 228003 和 EP 574417。

[0156] 这类聚氨酯树脂例如通过使用油漆工业领域中典型采用的异氰酸酯作为异氰酸酯组分来获得, 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、异佛尔酮二异氰酸酯、2- 异氰酸酯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 (异氰酸酯合甲基) 环己烷、1, 4 或 1, 3- 或 1, 2- 二异氰酸酯合环己烷、2, 4- 或 2, 6- 二异氰酸酯合 -1- 甲基环己烷、衍生自二聚脂肪酸的二异氰酸酯如 Henkel 以商品名 DDI 1410 销售的那些、1, 8- 二异氰酸酯合 -4- 异氰酸酯合甲基辛烷、1, 7- 二异氰酸酯合 -4- 异氰酸酯合甲基庚烷或 1- 异氰酸酯合 -2- (3- 异氰酸酯合丙基) 环己烷、或四甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI) 或这些多异氰酸酯的混合物, 优选四甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI) 和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯, 优选异佛

尔酮二异氰酸酯。

[0157] 作为具有羟基和 / 或氨基的扩链剂, 优选使用三羟甲基丙烷和二乙醇胺。

[0158] 与所述聚氨酯树脂一起或者代替它们, 在底漆中的其它适宜粘结剂是公知为丙烯酸化聚氨酯树脂, 其以本领域技术人员熟知的方式获得, 通过使烯属不饱和单体在聚氨酯树脂的存在下聚合。在此情形下能够使用无双键的聚氨酯树脂和 / 或有双键的聚氨酯树脂。

[0159] 作为粘结剂, 能够使用具有侧部和 / 或末端双键的丙烯酸化聚氨酯树脂, 特别是具有侧部和 / 或末端乙烯基亚芳基的那些。

[0160] 具有侧部和 / 或末端双键的丙烯酸化聚氨酯树脂可以通过使含有至少一个自由异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物 (1-1) 与具有至少一个烯属不饱和双键和一个 NCO- 反应性基团、更特别地羟基或氨基的化合物 (1-2) 反应来获得。

[0161] 具有侧部和 / 或末端双键的丙烯酸化聚氨酯树脂还可以通过是含有至少一个 NCO- 反应性基团、更特别地至少一个羟基或一个氨基的聚氨酯预聚物 (11-1), 与具有至少一个烯属不饱和双键和一个自由异氰酸酯基团的化合物 (11-2) 反应来获得。

[0162] 还用作粘结剂的是可通过在具有侧部和 / 或末端双键的丙烯酸化聚氨酯树脂的存在下聚合烯属不饱和单体而获得的接枝共聚物。

[0163] 特别地, 使用包括至少一种共聚的烯属不饱和单体的疏水核和至少一种亲水性丙烯酸化聚氨酯的亲水壳的接枝共聚物。但是, 也适宜的是包括至少一种疏水性丙烯酸化聚氨酯的疏水壳和至少一种共聚的烯属不饱和单体的亲水壳的接枝共聚物。

[0164] 适宜的丙烯酸化聚氨酯树脂以及由它们形成的接枝共聚物描述于例如 WO 01/25307 第 5 页第 14 行到第 45 页第 4 行, 和 EP-B-787 159 第 2 页第 27 行到第 7 页第 13 行。

[0165] 所述聚氨酯树脂, 适当的话, 可以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组合使用。

[0166] 交联剂

[0167] 本发明多层涂漆的底涂漆或清漆中交联剂用量, 在各自基于各自漆料的总重, 优选为 5-30 重量% 且更优选为 7-20 重量%。

[0168] 作为交联剂, 适当的时候使用, 底漆可以包括游离异氰酸酯或封端异氰酸酯和 / 或氨基树脂。

[0169] 本文中适宜的异氰酸酯原则上包括关于适合作为粘结剂的聚氨酯树脂的描述中所示的、且在油漆工业领域中典型使用的异氰酸酯, 优选 TACT 和二甲基吡唑 - 封端的三聚体的六亚甲基二异氰酸酯, 以及在双组份涂层剂的情形下三聚体的六亚甲基二异氰酸酯。

[0170] 适宜的封端剂包括所有典型使用的封端剂, 如相应的醇、胺、酮、吡唑等, 优选脱封端温度小于 130°C 的封端剂。

[0171] 原则上适宜的是油漆工业领域中典型使用的氨基树脂, 能够借助于氨基树脂的反应性来控制底漆的性能。优选使用甲醇 - 和 / 或丁醇 - 醚化的氨基树脂, 实例是可以商品名 Cymel ®、Resimene ®、Maprenal ® 和 Luwipal ® 商购获得的产物, 特别是 Resimene ® 747 和 Resimene ® 755。

[0172] 着色剂

[0173] 底漆包括至少一种着色剂。“着色剂”是所有赋予颜色的物质的总称。依据 DIN 55944 :1990-04,它们可以具有在周围介质中的溶解性而分为染料和颜料。染料是有机、黑色或有颜色的物质,其可溶于周围介质(参考 **Römpp** Lacke und Druckfarben,第 221 页,标题“Farbmittel”[着色剂])。相反地,颜料是粉末或片状形式的着色剂,其不像染料那样,其不溶于周围介质(参考 **Römpp** Lacke und Druckfarben,第 451 页,标题“Pigmente”[颜料])。

[0174] 着色剂优选为颜料。颜料优选地选自有机和无机的、赋予颜色的、赋予效果的、赋予颜色和效果的、磁屏蔽的、导电的、防腐的、荧光的、和磷光的颜料。优选使用赋予颜色的和 / 或赋予效果的颜料(颜色和 / 或效果颜料)。

[0175] 特别优选地,底漆包括至少一种效果颜料,更特别地至少一种金属薄片颜料。与该效果颜料或多种颜料一起,底漆可以进一步包括至少一种、或者两种或更多的彩色颜料。

[0176] 也可以赋予颜色的适宜效果颜料的实例是金属薄片颜料,如商品化的铝青铜和商品化的不锈钢青铜,以及非金属效果颜料例如珠光颜料和干涉颜料,基于铁氧化物的片状效果颜料,或者液晶效果颜料。关于进一步详细内容,参考 **Römpp** Lexikon Lacke und Druckfarben,第 176 页,标题“Effektpigmente”[效果颜料],以及第 380 和 381 页,标题“Metalloxid-Glimmer-Pigmente”[金属氧化物-云母颜料]到“Metallpigmente”[金属颜料]。

[0177] 特别地使用商品铝青铜。使用未处理的类型,其例如以商品名 Stapa ® Metallux 从 Eckart 商购获得,以及处理的类型,特别是硅烷化的类型,其描述于例如 W001/81483 且例如以商品名 Hydrolan ®从 Eckart 商购获得。

[0178] 金属薄片颜料优选地具有 200-2000nm 且更特别地 500-1500nm 的厚度。

[0179] 金属薄片颜料优选地具有 10-50 且更特别地 13-25 μm 的平均粒径 (ISO 13320-1, Cilas(仪器 1064))。

[0180] 适宜的有机和 / 或无机彩色颜料是油漆工业中典型采用的颜料。另外也可以使用油漆工业中典型采用的染料。

[0181] 适宜无机彩色颜料的实例是白色颜料如二氧化钛、锌白、硫化锌或锌钡白,黑色颜料如碳黑、铁镁黑或尖晶石黑,彩色颜料如铬氧化物、铬氧化物水合物绿、钴绿或群青绿、钴蓝、群青蓝或镁蓝、群青紫或钴紫和镁紫、红色铁氧化物、磺基硒化镉、钼酸盐红或群青红、棕色铁氧化物、混合棕、尖晶石相和刚玉相或铬橙、或黄色铁氧化物、镍钛黄、铬钛黄、硫化镉、硫化锌镉、铬黄或钒酸铋。

[0182] 适宜有机彩色颜料的实例是单偶氮颜料、二偶氮颜料、蒽醌颜料、苯并咪唑颜料、喹吖啶酮颜料、喹啉酞酮 (Chinophthalone) 颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、二噁唑颜料、蒽蒽醌颜料、异二氢吡啶颜料、异二氢吡啶酮颜料、偶氮甲碱颜料、硫脲颜料、金属络合物颜料、茚酮 (Perinon) 颜料、茚颜料、酞菁颜料或苯胺黑。

[0183] 对于进一步详细内容,参考 **Römpp** Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,1998,第 180 和 181 页,标题“Eisenblau-Pigmente”[铁蓝颜料]到“Eisenoxidschwarz”[黑色铁氧化物],第 451-453 页,标题“Pigmente”[颜料]到“Pigmentvolumenkonzentration”[颜料体积浓度],第 563 页,标题“Thioindigo-Pigmente”[硫靛颜料],第 567 页,标题“Titandioxid-Pigmente”[二氧化钛颜料],第 400 和

467 页,标题“Nat ürlich vorkommende Pigmente”[天然生成的颜料],第 459 页,标题“Polycyclische Pigmente”[多环颜料],第 52 页,标题“Azomethinpigmente”[偶氮甲碱颜料],和“Azopigmente”[偶氮颜料],和第 379 页,标题“Metallkomplex-Pigmente”[金属络合物颜料]。

[0184] 颜料用量可以非常宽泛地变化,且主要通过将要形成的颜色深度和或效果强度,以及还由颜料在底漆中的分散性来确定。在纯色漆料的情形下,各自基于底漆的总重,颜料含量优选为 1-49 重量%。在金属漆料的情形下,也在各自基于底漆的总重,颜料含量优选为 0.5-40 重量%,更优选为 0.5-35 重量%,且非常优选为 1-30 重量%。

[0185] 有机溶剂

[0186] 本发明多层涂漆的底漆中溶剂用量,各自基于底漆的总重,优选为 30-65 重量%,更优选为 30-62 重量%,且非常优选为 30-60 重量%。

[0187] 优选的底漆在 23°C 下具有 16-35s 且更优选 18-25s 的粘度,流动时间从 Ford 3 杯中测量。固含量为至少 35 重量%、优选至少 38 重量%、且更优选至少 40 重量%。

[0188] 本发明多层涂漆的清漆中溶剂用量,各自基于清漆的总重,优选为 30-50 重量%,更优选为 30-48 重量%。

[0189] 优选的清漆在 23°C 下具有 40-60s 且更优选 45-50s 的粘度,流动时间从 Ford 3 杯中测量。固含量为至少 50 重量%且更优选至少 52 重量%。

[0190] 适宜溶剂是油漆工业中典型使用的所有溶剂,实例为醇、二醇醚、酯、醚酯、和酮,脂肪族和 / 或芳族烃,例如丙酮、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、乙酸丁酯、3-丁氧基-2-丙醇、乙氧基丙酸乙酯、丁二醇、丁二醇乙酸酯、丁醇、二丙二醇甲基醚、乙醇酸丁酯、二甲苯、甲苯、Shellso[®] T、Pine Oel 90/95、Solventnaphtha[®]、Shellsol[®] A、Solvesso、轻质汽油 135/180 等。

[0191] 该涂层剂(底漆和清漆)是非水的。

[0192] 助剂和添加剂

[0193] 除了上述组分之外,底涂漆和 / 或清漆可以包括常规和已知的助剂和添加剂,典型用量基于各个漆料的总重优选为 0.05-40 重量%且更优选为 0.5-30 重量%。

[0194] 适宜助剂和添加剂的实例为有机和无机填料,如滑石,和 / 或其它常规助剂和添加剂,如抗氧剂,脱气剂,润湿剂,分散剂,乳化剂,流变学助剂如流动控制剂、增稠剂、防流挂剂、和触变剂,蜡,滑爽添加剂,反应性稀释剂,自由流动助剂,干燥剂,生物杀灭剂,用于增强基材润湿性的添加剂,用于增强表面光滑度的添加剂,消光剂(或平化剂),自由基消除剂,光稳定剂、优选在 370nm 以下具有最大吸收峰的上述 UV 吸收剂和 / 或 HALS,防腐剂,阻燃剂或聚合抑制剂,其详细地描述于书籍“Lackadditive”[涂料添加剂], Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998。优选的助剂和添加剂是流变学助剂、脱气剂、润湿剂、分散剂、UV 吸收剂、和自由基消除剂。特别优选的助剂和添加剂是 UV 吸收剂和润湿剂。

[0195] 本发明多层涂漆的底漆优选地包括作为添加剂的至少一种成分,该成分选自聚合物微粒、稳定的无机颗粒、蜡、和蜡状化合物。

[0196] 聚合物微粒 (M)

[0197] 在本发明多层涂漆的底漆中,有利地使用聚合物微粒。适宜的聚合物微粒描述于

例如 EP-A-480 959 第 3 页第 36 行 - 第 4 页第 35 行, W096/24619, W099/42529, EP-B-1 173 491, EP-B-1 185 568, W003/089487, W0 03/089477, W0 01/72909 和 W0 99/42531。聚合物微粒可以特别地用于控制流动、蒸发行为、和清漆导致的初始溶解趋势。

[0198] 适宜的聚合物微粒典型地具有 2000 100 000 的数均分子量。该 分子量通过 GPC 分析来测量, 在苯乙烯-二乙烯基苯柱子上使用 THF (+0.1% 乙酸) 作为洗脱剂 (1ml/min)。使用聚苯乙烯标准物进行校正。

[0199] 适宜的聚合物微粒还典型地具有 0.01-10 μm 、特别地 0.01-5 μm 、且非常优选 0.02-2 μm 的平均粒径, 依据 ISO 13320-1。

[0200] 特别优选使用的聚合物微粒含有能够与交联剂的官能团反应的反应性官能团。特别地, 聚合物微粒含有羟基。此时, 聚合物微粒优选地具有 5-150mg KOH/g 的羟基值, 依据 DIN 53240。含羟基的聚合物微粒描述于例如 W0 01/72909。

[0201] 交联的聚合物微粒例如可通过使如下混合物:

[0202] (a) 每分子含有一个烯属不饱和基团的烯属不饱和单体, 或这种单体的混合物, 和

[0203] (b) 每分子含有至少两个烯属不饱和基团的烯属不饱和单体, 或这种单体的混合物,

[0204] 在含水相中, (如果期望的话) 在乳化剂的存在下, 或 (如果期望的话) 在载体树脂的存在下聚合, 并随后将这样获得的聚合物微粒水分散体转移到有机溶剂或有机溶剂混合物中获得。

[0205] 优选采用含有离子和 / 或极性基团、优选羟基和 / 或羧基的组分制得的聚合物微粒。组分 (a) 和 (b) 通常应当含有 1-20 重量%、优选 3-15 重量%的离子和 / 或极性基团。

[0206] 为了获得充分交联的聚合物微粒, 通常充分的是每摩尔组分 (a) 使用 0.25-1.2 摩尔、优选 0.3-1 摩尔组分 (b)。

[0207] 替换地, 底漆中使用的聚合物微粒 (M) 可以直接在有机相中制备。

[0208] 优选使用的聚合物微粒例如可通过使如下混合物:

[0209] (c) 每分子含有至少一个反应性基团 (G1) 的烯属不饱和单体 (M1), 或这种单体 (M1) 的混合物, 和

[0210] (d) 每分子含有至少一个非-(G1) 的反应性基团 (G1) 的烯属不饱和单体 (M2), 或这种单体 (M2) 的混合物, 和

[0211] (e) 如果期望的话, 另一烯属不饱和单体 (M3) 或这种单体 (M3) 的混合物,

[0212] 在有机溶剂中, 如果期望的话, 在载体树脂的存在下进行聚合而获得。

[0213] 适宜单体 (M1) 的实例是含有羟基、氨基甲酸酯基团、氨基、烷氧基甲基氨基、脲基甲酸酯基团或亚氨基, 特别是羟基的单体。

[0214] 具有反应性基团 (G1) 的单体 (M1) 此时也可以通过使这样的两种化合物反应而制得, 其中一种化合物 (a) 含有反应性基团 (a) 和至少一个烯属不饱和双键, 且另一化合物含有烯属不饱和双键。

[0215] 适宜单体 (M2) 的实例是含羧基的单体。

[0216] 适宜单体 (M3) 是典型使用的所谓中性单体, 即不含反应性基团的烯属不饱和单体。

[0217] 本发明多层涂漆的底漆中, 聚合物微粒 (M) 的典型用量为 3-30 重量%, 更特别地

10-25 重量%，各自基于底漆的总重。

[0218] 无机颗粒 (N)

[0219] 本发明多层涂漆的底漆可以包括粒径为 1-800nm、优选 3-250nm、更优选 4-100nm 的一种或多种无机颗粒 (N)。该粒径表示结合到底漆之前分散颗粒 (N) 的尺寸。粒径可以通过例如电子显微镜的方式来测量。

[0220] 适宜无机颗粒 (N) 描述于例如 WO 2008/058590。

[0221] 无机颗粒 (N) 优选地具有 3-200nm、更特别地 3-30nm 的主要粒径。与上述着色剂（赋予颜色的物质）不同，底漆中使用的无机颗粒 (N) 典型地是实质上无色的，特别地不会影响底漆的色调。

[0222] 无机颗粒 (N) 可以以离散颗粒形式或聚积体形式存在，但是优选使用离散颗粒。特别地，无机颗粒 (N) 特别地应当可容易且稳定地结合到底漆中，为了确保期望的底漆效用。由此无机颗粒 (N) 应当保持长时间稳定分散（在汽车涂漆领域，例如在高达 30℃ 温度下储存高达 12 个月持续时间），或者可采用典型油漆混合方式容易地再分散，例如使用搅拌器。

[0223] 优选使用密度为 0.8-4.5g/cm³ 的无机颗粒 (N)，依据 DIN 53217。

[0224] 无机颗粒 (N) 典型地选自主族和过渡族金属的化合物，优选第 3-5 主族、第 3-6 过渡族以及元素周期表第 1 和 2 族的金属，以及镧系，更特别地硼、铝、镓、硅、钪、锆、锡、锑、银、锌、钛、锆、钪、铌、钽、钨、和铈的化合物，尤其是铝、硅、钪、银、铈、钛、和锆。

[0225] 金属化合物优选为氧化物、氧化物水合物、硫酸盐或磷酸盐。适宜无机颗粒 (N) 优选地选自亲水性和疏水性、特别是亲水性的颗粒，基于二氧化硅、氧化铝、氧化锌、氧化锆、硫酸钡，以及过渡金属。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，更特别地煅烧或胶体二氧化硅的颗粒。

[0226] 非常特别优选使用亲水性煅烧二氧化硅，其烧结体和聚积体具有悬链结构，可通过四氯化硅在氧氢焰中的热水解制备。这些二氧化硅例如由 Degussa 公司以商品名 Aerosil[®] 销售。

[0227] 但是，另外适用作为无机颗粒 (N) 的是溶胶，特别是有机溶胶。这类溶胶描述于例如 US-A-4,522,958 第 7 栏第 26 行到第 11 栏第 14 行。此时特别提及的是基于二氧化硅的溶胶，其中原位形成无机颗粒，并在它们形成期间和 / 或之后用稳定剂 (S) 进行改性（且公知为稳定化的无机颗粒）。这些颗粒可以通过本领域技术人员熟知的多种不同技术来制备。

[0228] 有利地以浆料形式结合无机颗粒 (N)。如果所用的糊化树脂或研磨树脂是存在于底漆中的前述粘结剂，实现进一步的优点。作为用于颗粒 (N) 的糊化树脂或研磨树脂，特别地使用也用于分散该颜料的粘结剂。

[0229] 颗粒 (N) 的用量优选为 0.2-2 重量%，更优选为 0.5-1.5 重量%，各自基于底漆的总重。

[0230] 稳定剂 (S)

[0231] 无机颗粒 (N) 至少部分地用包括至少一个能够与无机颗粒 (N) 的表面相互作用的基团 (S1)、和一种或多种疏水性亚结构的稳定剂 (S) 进行改性。

[0232] 稳定剂 (S) 描述于例如 WO 2008/058590。

[0233] 稳定剂 (S) 可以通过基团 (S1) 与无机颗粒 (N) 相互作用。此时，稳定剂能够仅通

过物理作用力与无机颗粒相互作用,但是在基团 (S1) 与通常位于无机颗粒表面的官能团之间还能够存在,至少部分地存在,化学反应。由此,特别地,亲水性无机颗粒在它们表面具有羟基(例如在 SiO_2 类型的情形下 SiOH 基团形式),其能够不仅化学地而且物理地(如以氢键形式)与基团 (S1) 发生相互作用。

[0234] 稳定剂的基团 (S1) 优选地选自羟基、羧基、醚、磷酸酯。磷酸酯、双磷酸酯、硫酸盐或磺酸盐基团或者含氮的亲水性基团或其混合物。特别优选的稳定剂 (S) 是不仅含有羟基而且还含有羧基的那些。另外特别优选不仅含有羟基而且还含有羧基和醚基团的稳定剂 (S)。特别地使用羟基值为 10–150mg KOH/g (依据 DIN 53240) 和酸值为 2–50mgKOH/g (依据 DIN EN ISO 3682) 的稳定剂 (S),各自基于稳定剂 (S) 的固体。

[0235] 稳定剂 (S) 可以进一步包括一种或多种疏水性亚结构。这些疏水性基团可以与底漆的有机成分,特别地与溶剂、粘结剂、和蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 相互作用。

[0236] 稳定剂 (S) 由此可以含有,特别地,一个或多个包括疏水性亚结构的有机基团 (R1)。另外,该有机基团 (R1) 可以,适当的话,还含有亲水性亚结构,和 / 或基团 (S1) 可以至少部分地、或完全地连接于这些有机基团 (R1)。

[0237] 稳定剂 (S) 的疏水性亚结构优选地至少部分选自烷基或链烯基,特别是具有 5–50 个碳原子的烷基或链烯基。

[0238] 特别优选使用的疏水性亚结构是饱和和 / 或不饱和脂肪酸、特别是分子中具有 5–30 个碳原子的饱和和 / 或不饱和脂肪酸的基团,例如戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、反油酸、花生酸、山嵛酸、亚麻酸、花生四烯酸、**Clupanodonsäure**、 α -桐酸、 α -十八碳三烯 4 酮酸、 α -十八碳四烯酸、蓖麻油酸、和羟基依散酸 (**Isanolsäure**),以及这些脂肪酸的混合物,和 / 或所述脂肪酸的相应羟基酸,或其混合物。非常特别优选使用包括羟基戊酸、羟基己酸、羟基硬脂酸、羟基月桂酸、蓖麻油酸或其混合物的基团的稳定剂。

[0239] 另外,也适宜的是二聚体和三聚体脂肪酸以及它们混合物的相应基团,和二聚体和 / 或三聚体脂肪酸与所述脂肪酸的相应混合物的基团。

[0240] 作为稳定剂 (S),非常特别优选使用所述(羟基)脂肪酸、(羟基)二聚体脂肪酸和 / 或(羟基)三聚体脂肪酸的酯,特别是与聚亚烷基二醇的酯,更优选与具有 6–20 个碳原子的聚亚烷基二醇的酯,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、及其混合物。此时,特别提及的是羟基戊酸、羟基己酸、和羟基硬脂酸与三乙二醇、四乙二醇、和这些羟基化合物的混合物、这些酯、和这些酯与酸的混合物的酯。

[0241] 另外适合作为稳定剂 (S) 的是,例如,相应的商品化合物,前提是它们具有必不可少的结构。由此适宜的是,例如,以商品名 Solspers[®]由 Avecia GmbH 销售的那些、特别是 Solspers[®] 39000, Th. Goldschmidt 的 Dispers[®]、特别是 Dispers[®] 652, 和相应的 Degussa 添加剂。

[0242] 稳定剂 (S) 的用量典型地为 3–40 重量%,特别地为 5–20 重量%,非常优选为 8–12 重量%,各自基于所用无机颗粒 (N) 的重量。

[0243] 采用稳定剂 (S) 改性无机颗粒 (N) 所提供的一种保障是,即使在 40°C 下储存 28 天,在底漆或由这些储存的底漆制得的涂层的性能方面将不存在明显恶化,特别地,在底漆的流变学性能方面不存在恶化,且对所得涂层的落下 (flop) 无损害。

[0244] 蜡和蜡状化合物 (W)

[0245] 本发明多层涂漆的底漆可以进一步包括一种或多种蜡和 / 或一种或多种蜡状化合物。“(W)”包括蜡和蜡状化合物二者。

[0246] 适宜的蜡和蜡状化合物描述于例如 WO 2008/058590。

[0247] 与本发明有关,术语“蜡”和“蜡状化合物”表示具有如下性能的所有天然和合成获得的物质:

[0248] 1. 20℃下可搓捏或固体。

[0249] 2. 粗到细晶体,半透明到不透明。

[0250] 3. 在高于 40℃下熔融,但不分解。

[0251] 4. 甚至稍微高于熔点时低粘度。

[0252] 5. 稠度和溶解性方面的高温依赖性。

[0253] 6. 可以在温和压力下抛光。

[0254] 如果物质不能显示一个以上的这些性能,出于本发明的目的,其不再是蜡(参考 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,4., 修改和扩编版, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, 1983, 第 3 页)。

[0255] 该蜡或蜡状化合物 (W) 可以是改性的和 / 或未改性的。所有常规且已知的蜡原则上是适宜的,但是优选使用合成蜡。

[0256] 天然蜡的实例是植物蜡,如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、茅草蜡、guaruma 蜡、日本蜡、软木蜡、褐煤蜡、小冠巴西棕榈蜡、稻米胚芽油蜡、甘蔗蜡、动物蜡如蜂蜡、尾脂腺蜡、羊毛蜡、紫胶蜡、鲸蜡、和矿物蜡如地蜡和石蜡。

[0257] 化学改性蜡的实例是氢化加州希蒙得木蜡、褐煤酯蜡、和 Sasol 蜡。

[0258] 另外还适宜的是改性和未改性的聚烯烃蜡,如聚乙烯和聚丙烯蜡,聚乙二醇蜡,和聚酰胺蜡。另外还适宜的是聚丙烯酸酯聚合物和聚丙烯酸共聚物,其类似蜡显示显著的有机溶剂中溶解性的温度依赖性。

[0259] 蜡或聚丙烯酸酯聚合物和聚丙烯酸酯共聚物通常具有 300 到 20000g/mol、优选 1000 到 10 000g/mol 的数均分子量,且优选地具有 70-180℃的 Ubbelohde 滴点。该滴点是润滑剂的特性。其表示在标准实验条件下润滑剂油脂形成拉长的液滴时的温度。其依据 DIN ISO2176 控制。

[0260] 聚乙烯蜡和聚丙烯蜡是均聚物或者典型地具有 0.5-40 重量%共聚单体单元的共聚物,其衍生自饱和或不饱和单羧酸或它们的酰胺或酯。这种共聚单体单元的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、丙烯酰胺、硬脂酸或硬脂酰胺、或乙酸乙烯酯的基团。聚烯烃蜡可以各种牌号商购获得。

[0261] 适宜的聚酰胺蜡包括涂层剂中典型使用的所有聚酰胺蜡,实例是含有脂肪酸的聚酰胺蜡,其例如以商品名 Disparlon®商购获得。

[0262] 另外适宜的是蜡状聚硅氧烷,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。

[0263] 化合物 (W) 的用量优选为 0.2-2 重量%,更优选为 0.5-1.5 重量%,各自基于底漆的总重。

[0264] 特别地,在以这样的用量使用颗粒 (N) 和化合物 (W),使无机颗粒 (N) 加蜡和 / 或

蜡状化合物 (W) 的总量为 0.4-4 重量%、更优选为 1-3 重量% (各自基于底漆的总重) 时, 获得有利的底漆。

[0265] 有利地, 根据彩色颜料用量减去金属颜料用量来调节无机颗粒 (N) 加蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量。底漆中彩色颜料用量越小, 无机颗粒 (N) 加蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量越高, 因为, 总的来讲, 在彩色颜料用量小时落下将变得更重要。在不含金属或效果颜料且公知为纯色底漆的涂层剂的情形下, 同样使用无机颗粒 (N) 加蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的组合, 此时其更特别地具有稳定作用; 但是, 在此情形下, 通常更小的无机颗粒 (N) 加蜡和 / 或蜡状化合物 (W) 的总量通常是足够的。

[0266] 本发明下面将参照实施例进行阐述。

实施例

[0267] 1. 清漆的制备

[0268] 1.1. 触变浆料 #1 的制备 (CC-T#1)

[0269] 在具有搅拌机构的 Vollrath 实验室研磨机中加入 730.0g 研磨进料, 其由 326.0 重量份含羟基和氨基甲酸酯基团的甲基丙烯酸酯共聚物、394.0 重量份乙酸戊酯、和 10.0 重量份 Degussa Aerosil® 805 (Degussa AG 的煅烧二氧化硅), 与 1100.0 重量份石英砂一起 (粒径 0.7-1mm), 并将该进料在水冷却下分散 30 分钟。然后分离掉石英砂。

[0270] 1.2. 触变浆料 #2 的制备 (CC-T#2)

[0271] 在具有搅拌机构的 Vollrath 实验室研磨机中加入 730.0g 研磨进料, 其由 326.0 重量份含羟基和氨基甲酸酯基团的甲基丙烯酸酯共聚物、394.0 重量份乙酸戊酯、和 10.0 重量份 Cab-o-Sil™ TS610 (Cabot Corp. 的疏水性二氧化硅), 与 1100.0 重量份石英砂一起 (粒径 0.7-1mm), 并将该进料在水冷却下分散 30 分钟。然后分离掉石英砂。

[0272] 1.3. 制备用于本发明多层涂漆的清漆、和对比清漆的研磨基料 CC-V0

[0273] 对于本发明多层涂漆的清漆 CC-V3 和 CC-V6 以及非本发明多层涂漆的清漆 CC-V1、CC-V2、CC-V4、和 CC-V5 的制备, 首先通过混和并均化如下组成制备研磨基料 CC-V0:

[0274] 153.0 重量份含羟基和氨基甲酸酯基团的甲基丙烯酸酯共聚物,

[0275] 228.0 重量份氨基甲酸酯官能丙烯酸酯,

[0276] 16.0 重量份环氧-丙烯酸酯粘结剂,

[0277] 88.0 重量份甲基丙烯酸酯共聚物,

[0278] 100.0 重量份商品 SCA 丙烯酸酯,

[0279] 42.0 重量份触变浆料 #1 (CC-T#1), 制备实施例 1.1,

[0280] 84.0 重量份触变浆料 #2 (CC-T#2), 制备实施例 1.2,

[0281] 101.0 重量份商品六甲氧基甲基蜜胺树脂,

[0282] 22.0 重量份异丁醇,

[0283] 2.0 重量份商品锡催化剂 (二丁基二乙酸锡),

[0284] 3.0 重量份辛酸,

[0285] 0.4 重量份磷酸正丁酯,

[0286] 2.0 重量份用于增强触变的商品添加剂 (52% 强度的多羟基羧酸酰胺溶液),

[0287] 2.0 重量份商品、无硅酮的、基于聚酯的流动控制添加剂,

[0288] 2.0 重量份商品、无硅酮的脱气剂 (77% 强度的乙烯基醚共聚物和丙烯酸酯组合溶液),

[0289] 9.0 重量份商品基于羟基苯基三嗪的 UV 吸收剂,

[0290] 5.0 重量份商品空间受阻胺 (HALS),

[0291] 20.6 重量份乙酸戊酯,

[0292] 47.0 重量份 Solventnaphta™ 180/210、8.0 重量份商品 UV 吸收剂、和 40.0 重量份丁基二甘醇乙酸酯的混合物。

[0293] 1.3.1. 制备对比的单组分清漆 CC-V1 (采用非封端 DDBSA 催化剂的对比)

[0294] 为了制备单组分清漆 CC-V1, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 0.9 重量份商品非封端十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5076) 混和, 并采用 4.0 重量份二甲苯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该单组分清漆 CC-V1 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.7 重量% (1h/125℃)。

[0295] 1.3.2 制备对比的单组分清漆 CC-V2 (采用胺封端的 DDBSA 催化剂的对比)

[0296] 为了制备单组分清漆 CC-V2, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 2.5 重量份商品胺封端的十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5225) 混和, 并采用 5.0 重量份二甲苯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该单组分清漆 CC-V2 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.4 重量% (1h/125℃)。

[0297] 1.3.3. 制备单组分清漆 CC-V3 (采用式 (II) 的环氧-异氰酸酯封端的 DDBSA 催化剂)

[0298] 为了制备单组分清漆 CC-V3, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 2.5 重量份商品环氧-异氰酸酯封端的十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 55414) 混和, 并采用 4.0 重量份二甲苯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该本发明可采用的单组分清漆 CC-V3 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.1 重量% (1h/125℃)。

[0299] 1.3.4. 制备对比的单组分清漆 CC-V4 (采用非封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0300] 为了制备单组分清漆 CC-V4, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 1.6 重量份商品非封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 K-Cure® 1040) 混和, 并采用 5.0 重量份二甲苯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该非本发明的单组分清漆 CC-V4 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.8 重量% (1h/125℃)。

[0301] 1.3.5. 制备对比的单组分清漆 CC-V5 (采用胺封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0302] 为了制备单组分清漆 CC-V5, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 2.5 重量份商品胺封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 2500) 混和, 并采用 4.0 重量份二甲苯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该非本发明的单组分清漆 CC-V5 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.8 重量% (1h/125℃)。

[0303] 1.3.6. 制备单组分清漆 CC-V6 (采用式 (I) 的环氧封端的 p-TSA 催化剂)

[0304] 为了制备单组分清漆 CC-V6, 将 97.5 重量份制备实施例 1.3 的研磨基料 CC-V0 与 2.5 重量份商品环氧封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (Cytec Surface Specialities 的 Cycat® VVK 6357) 混和, 并采用 5.0 重量份二甲苯在 23°C 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 48 秒。然后该本发明可采用的单组分清漆 CC-V6 的固含量, 基于该清漆的总重为 53.4 重量% (1h/125°C)。

[0305] 2. 制备底漆

[0306] 2.1. 制备丙烯酸酯粘结剂 (BC-B)

[0307] 在反应器中注入 13.2 重量份 Solvesso 100 并将该初始进料加热到 167°C。在反应器中 0.35 巴的压力下 4 小时时间内, 同时采用由 2.1 重量份丙烯酸、10.8 重量份丙烯酸羟乙酯、11.5 重量份丙烯酸 2-乙基己酯、11.5 重量份丙烯酸丁酯、和 14.3 重量份苯乙烯组成的单体混合物, 以及采用由 0.7 重量份二叔丁基过氧化物和 11.1 重量份二枯基二过氧化物在 Solvesso 100 (50% 强度) 中的溶液组成的引发剂混合物, 进料该反应器。随后使批料保持在前述温度和压力下 1 小时, 在此期间, 在 1 小时内加入 21.5 重量份 ϵ -己内酯。将反应混合物冷却到 150°C 并保持在 0.35 巴的压力下 1.5 小时。将反应混合物冷却并采用 4.0 重量份 Solvesso 100 调节到固含量为 75 重量%, 基于该粘结剂的总重。所得的丙烯酸树脂的具有 23mg KOH/g 的酸值和 73mg KOH/g 的 OH 值, 各自基于固体。

[0308] 2.2. 制备载体树脂 (BC-1)

[0309] 在反应器中注入 5.8 重量份二甲苯、5.8 重量份甲苯、和 0.2 重量份甲烷磺酸, 并将该初始进料加热到 104°C。随后将 80.6 重量份 12-羟基硬脂酸供给该反应器并使该批料在 171°C 下回流沸腾, 除去反应水。达到 35 的酸值时, 基于 130°C 固含量, 反应结果。冷却之后, 采用 8.0 重量份溶剂石脑油调节固体到 80.0 重量份, 基于该载体树脂溶液的总重。

[0310] 2.3. 制备聚合物微粒 (BC-M)

[0311] 在反应器中注入 43.2 重量份溶剂石脑油、0.08 重量份 N,N-二甲基椰子胺、和 1.0 重量份乙酸乙酯, 并将该初始进料加热到 104°C。在反应器内 0.69 巴的压力下 2 小时时间内, 同时采用由 27.6 重量份甲基丙烯酸甲酯、3.8 重量份甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、0.8 重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯、12.8 重量份上述载体树脂 (BC-1)、1.5 重量份甲基丙烯酸、和 1.5 重量份辛基硫醇, 以及采用由 2.3 重量份叔丁基过氧-2-乙基己酸酯和 5.1 重量份溶剂石脑油组成的引发剂混合物, 进料该反应器。随后使该批料保持在上述温度和压力下 3 小时, 且随后冷却, 并采用 7.5 重量份溶剂石脑油调节到 41.0% 固体, 基于该聚合物微粒溶液的总重。

[0312] 2.4. 制备稳定的无机颗粒 (BC-N)

[0313] 在接收容器中, 将 10.0 重量份 2.1 中所述的丙烯酸酯粘结剂、6.0 重量份 Degussa Aerosil® 380 (Degussa AG 的商品轻水性煅烧二氧化硅, 比表面积 (BET) 为 380m²/g, 平均主要粒径为 7nm, 且 SiO₂ 含量为至少 99.8 重量%, 基于煅烧物质)、41.7 重量份溶剂石脑油、41.7 重量份乙酸丁酯、和 0.6 重量份作为稳定剂 (S) 的脂肪酸酯 (其 2 小时和 130°C 下非挥发性成分为 96.2%, 基于稳定剂总重, OH 值为 50mgKOH/g, 且酸值为 17.2mg KOH/g, 各自基于 130°C 固含量, 含有 6-羟基己酸、羟基戊酸、月桂酸、和聚乙二醇 (例如基于脂肪酸酯的商品润湿添加剂, Th. Goldschmidt 的 Solspense 39000)) 混和并分散。

[0314] 2.5. 制备蜡分散体 (BC-W)

[0315] 将 6.0 重量份来自 BASF AG 的聚乙烯蜡 EVA 1(基于乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的聚乙烯蜡,熔点 87-92°C,Ubbeohde 滴点约 95°C,且重均分子量为约 6500g/mol)和 40.0 重量份二甲苯在 100°C 下缓慢搅拌溶解。进一步搅拌,使溶液冷却到 70°C 并缓慢地与 54.0 重量份乙酸丁酯(技术级,约 85%纯度)混和,期望的蜡沉淀开始。进一步搅拌,使分散体额外冷却到 35°C。

[0316] 2.6. 制备铝效果颜料的浆料 (BC-E)

[0317] 由 33.3 重量份平均粒径为 14 μm 的银元型的商品非剥离铝效果颜料浆料 (Eckart 公司的 Metallux 2192)、33.3 重量份乙酸丁酯、和 33.4 重量份 2.1 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (BC-B),采用搅拌制得该浆料。

[0318] 2.7. 制备 Aerosil 浆料 (BC-A)

[0319] 在具有搅拌机构的 Vollrath 实验室研磨机中注入 100.0g 由 30.0 重量份 2.1 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (BC-B)、47.0 重量份溶剂石脑油 160/180、10.0 重量份丁醇、和 13.0 重量份 Aerosil R805 (Degussa 的商品 Aerosil) 组成的研磨进料,并将该初始进料在水冷却下研磨 30 分钟。随后分离掉石英砂。

[0320] 2.8. 制备硫酸钡浆料 (BC-BP)

[0321] 在具有搅拌机构的 Vollrath 实验室研磨机中注入 100g 由 19.5 重量份 2.1 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (BC-B)、10.7 重量份溶剂石脑油 160/180、0.6 重量份 Bentone 34 (Elementis Specialties 的商品流变学添加剂)、0.2 重量份乙醇、和 65.0 重量份 Blanc Fixe Micro (Sachtleben 的商品硫酸钡)、和 4.0 重量份乙酸丁酯组成的研磨进料,并将该初始进料在水冷却下研磨 30 分钟。随后分离掉石英砂。

[0322] 2.9. 制备白色浆料 (BC-WP)

[0323] 在具有搅拌机构的 Vollrath 实验室研磨机中注入 800.0g 由 152.0 重量份 2.1 中所述的丙烯酸酯粘结剂 (BC-B)、33.6 重量份丙酸戊酯、6.4 重量份 Bentone 34、和 528.0 重量份 TiPure® R902 (DuPont de Nemours and Company 的商品二氧化钛)、以及与 1100.0 重量份石英砂(粒径 0.7-1mm)组成的研磨进料,并将该进料在水冷却下分散 30 分钟。随后分离掉石英砂。

[0324] 2.10. 制备 CAB 溶液 (BC-C)

[0325] 在接收容器中,将 76.0 重量份乙酸丁酯与 24.0 重量份 CAB551-0.2 (Eastman 的商品纤维素乙酰丁酸酯)混和 30 分钟。

[0326] 2.11. 制备用于本发明多层涂漆的纯色底漆、和对比纯色底漆的研磨基料 U-BC-V0

[0327] 对于本发明多层涂漆的纯色底漆 U-BC-V3 和 U-BC-V6,以及非本发明多层涂漆的纯色底漆 U-BC-V1、U-BC-V2、U-BC-V4、和 U-BC-V5 的制备,首先通过混和并均化如下组成制备研磨基料 U-BC-V0:

[0328] 18.0 重量份 2.3 中所述的聚合物微粒 (BM-M),

[0329] 1.3 重量份丙酸戊酯,

[0330] 3.0 重量份乙酸丁酯,

[0331] 9.0 重量份商品六甲氧基甲基丁基-蜜胺树脂,

[0332] 0.1 重量份基于聚丙烯酸丁酯树脂的商品润湿添加剂,

- [0333] 3.5 重量份 2.7 中所述的 Aerosil 浆料 (BC-A),
[0334] 4.6 重量份 2.8 中所述的 BaSO₄浆料 (BC-BP),
[0335] 40.0 重量份 2.9 中所述的白色浆料 (BC-WP),
[0336] 12.5 重量份 2.1 中所述的粘结剂 (BC-B),
[0337] 2.5 重量份 2.10 中所述的 CAB 溶液 (BC-C),
[0338] 0.5 重量份基于羟基苯基苯并三唑的商品 UV 吸收剂,
[0339] 0.3 重量份乙醇,和
[0340] 2.2 重量份乙酸丁酯。

[0341] 2.11.1 制备纯色底漆 U-BC-V1 (采用非封端 DDBSA 催化剂的对比)

[0342] 为了制备纯色底漆 U-BC-V1,将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 0.9 重量份商品非封端十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5076) 混和,并采用 17.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 U-BC-V1 的固含量,基于该底漆的总重量计为 51.7 重量% (1h/125℃)。

[0343] 2.11.2 制备对比的纯色底漆 U-BC-V2 (采用胺封端的 DDBSA 催化剂的对比)

[0344] 为了制备纯色底漆 U-BC-V2,将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 2.5 重量份商品胺封端的十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5225) 混和,并采用 18.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该非本发明的底漆 U-BC-V2 的固含量,基于该底漆的总重量计为 50.4 重量% (1h/125℃)。

[0345] 2.11.3 制备纯色底漆 U-BC-V3 (采用式 (II) 的环氧-异氰酸酯封端的 DDBSA 催化剂)

[0346] 为了制备纯色底漆 U-BC-V3,将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 2.5 重量份商品环氧-异氰酸酯封端的十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5414) 混和,并采用 17.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该本发明可用的底漆 U-BC-V3 的固含量,基于该底漆的总重量计为 51.1 重量% (1h/125℃)。

[0347] 2.11.4 制备对比的纯色底漆 U-BC-V4 (采用非封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0348] 为了制备纯色底漆 U-BC-V4,将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 1.6 重量份商品非封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 K-Cure® 1040) 混和,并采用 17.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 U-BC-V4 的固含量,基于该底漆的总重量计为 51.8 重量% (1h/125℃)。

[0349] 2.11.5 制备对比的纯色底漆 U-BC-V5 (采用胺封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0350] 为了制备纯色底漆 U-BC-V5,将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 2.5 重量份商品胺封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 2500) 混和,并采用 17.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该非本发明的底漆 U-BC-V5 的固含量,基于该底漆的总重量计为 50.8 重量% (1h/125℃)。

[0351] 2.11.6 制备纯色底漆 U-BC-V6 (采用式 (I) 的环氧封端的 p-TSA 催化剂)

[0352] 为了制备纯色底漆 U-BC-V6, 将 97.5 重量份制备实施例 2.11 的研磨基料 U-BC-V0 与 2.5 重量份商品环氧封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (Cytec Surface Specialities 的 Cycat® VVK 6357) 混和, 并采用 17.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该本发明可用的底漆 U-BC-V6 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 51.4 重量% (1h/125℃)。

[0353] 2.12 制备用于本发明多层涂漆的金属性底漆、和对比金属性底漆的研磨基料 M-BC-V0

[0354] 对于本发明多层涂漆的金属性底漆 M-BC-V3 和 M-BC-V6, 以及非本发明多层涂漆的金属性底漆 M-BC-V1、M-BC-V2、M-BC-V4、和 M-BC-V5 的制备, 首先通过混和并均化如下组成制备研磨基料 M-BC-V0:

[0355] 10.0 重量份 2.5 中所述的蜡分散体 (BC-W),

[0356] 22.0 重量份 2.3 中所述的聚合物微粒 (BC-M)

[0357] 11.5 重量份商品六甲氧基甲基丁基 - 蜜胺树脂,

[0358] 8.0 重量份 2.4 中所述的无机颗粒 (BC-N),

[0359] 0.5 重量份基于胺树脂改性的丙烯酸共聚物的商品、无硅酮的润湿添加剂,

[0360] 0.5 重量份基于羟基苯并三唑的商品 UV 吸收剂,

[0361] 21.0 重量份 2.1 中所述的粘结剂 (BC-B),

[0362] 3.0 重量份 2.10 中所述的 CAB 溶液 (BC-C),

[0363] 20.4 重量份 2.6 中所述的铝效果颜料浆料 (BC-E), 和

[0364] 1.1 重量份乙酸丁酯。

[0365] 2.12.1 制备对比的金属性底漆 M-BC-V1 (采用非封端 DDBSA 催化剂的对比)

[0366] 为了制备金属性底漆 M-BC-V1, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 0.7 重量份商品非封端十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5076) 混和, 并采用 2.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 M-BC-V1 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 40.8 重量% (1h/125℃)。

[0367] 2.12.2 制备对比的金属性底漆 M-BC-V2 (采用胺封端 DDBSA 催化剂的对比)

[0368] 为了制备金属性底漆 M-BC-V2, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 2.0 重量份商品胺封端十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5225) 混和, 并采用 2.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该非本发明的底漆 M-BC-V2 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 40.4 重量% (1h/125℃)。

[0369] 2.12.3 制备对比的金属性底漆 M-BC-V3 (采用式 (II) 的环氧 - 异氰酸酯封端 DDBSA 催化剂的对比)

[0370] 为了制备金属性底漆 M-BC-V3, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 2.0 重量份商品环氧 - 异氰酸酯封端十二烷基苯磺酸 (DDBSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 5414) 混和, 并采用 3.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 M-BC-V3 的固含量, 基于该底漆的总重量计为

40.1 重量% (1h/125℃)。

[0371] 2.12.4 制备对比的金属性底漆 M-BC-V4 (采用非封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0372] 为了制备金属性底漆 M-BC-V4, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 1.3 重量份商品非封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 K-Cure® 1040) 混和, 并采用 2.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 M-BC-V4 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 41.1 重量% (1h/125℃)。

[0373] 2.12.5 制备对比的金属性底漆 M-BC-V5 (采用胺封端的 p-TSA 催化剂的对比)

[0374] 为了制备金属性底漆 M-BC-V5, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 2.0 重量份商品胺封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (King Industries Inc. 的 Nacure® 2500) 混和, 并采用 2.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该底漆 M-BC-V5 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 40.8 重量% (1h/125℃)。

[0375] 2.12.6 制备金属性底漆 M-BC-V6 (采用式 (I) 的环氧封端的 p-TSA 催化剂)

[0376] 为了制备纯色底漆 M-BC-V6, 将 98.0 重量份制备实施例 2.12 的研磨基料 M-BC-V0 与 2.0 重量份商品环氧封端的对甲苯磺酸 (p-TSA) 催化剂 (Cytec Surface Specialities 的 Cycat® VVK 6357) 混和, 并采用 4.0 重量份乙酸丁酯在 23℃ 下调节到在 Ford 3 流杯中喷射粘度为 23 秒。然后该本发明可用的底漆 M-BC-V6 的固含量, 基于该底漆的总重量计为 40.4 重量% (1h/125℃)。

[0377] 3. 实验结果

[0378] 3.1 清涂漆、纯色底涂漆、和金属性底漆的储存稳定性试验

[0379] 通过将这些实施例漆料在 60℃ 下储存 3 天并测量储存前后在 23℃ 下在 Ford 3 号杯中的流动粘度, 确定实施例漆料 CC-V1 到 CC-V6、U-BC-V1 到 U-BC-V6、和 M-BC-V1 到 M-BC-V6 的储存稳定性。结果在表 1 中给出。

[0380] 表 1: 实施例漆料 CC-V1 到 CC-V6、U-BC-V1 到 U-BC-V6、和 M-BC-V1 到 M-BC-V6 在 60℃ 温度下储存 3 天之前和之后的粘度

[0381]

实施例漆料		储存前粘度	储存后粘度
CC-V1	非封端 DDBSA	48 秒	256 秒
CC-V2	胺封端的 DDBSA	48 秒	83 秒
CC-V3	环氧-异氰酸酯封端的 DDBSA	48 秒	79 秒
CC-V4	非封端 p-TSA	48 秒	280 秒
CC-V5	胺封端的 p-TSA	48 秒	96 秒
CC-V6	环氧封端的 p-TSA	48 秒	93 秒
U-BC-V1	非封端 DDBSA	23 秒	301 秒
U-BC-V2	胺封端的 DDBSA	23 秒	33 秒
U-BC-V3	环氧-异氰酸酯封端的 DDBSA	23 秒	31 秒
U-BC-V4	非封端 p-TSA	23 秒	245 秒
U-BC-V5	胺封端的 p-TSA	23 秒	29 秒
U-BC-V6	环氧封端的 p-TSA	23 秒	34 秒
M-BC-V1	非封端 DDBSA	23 秒	209 秒
M-BC-V2	胺封端的 DDBSA	23 秒	35 秒
M-BC-V3	环氧-异氰酸酯封端的 DDBSA	23 秒	33 秒
M-BC-V4	非封端 p-TSA	23 秒	222 秒
M-BC-V5	胺封端的 p-TSA	23 秒	31 秒
M-BC-V6	环氧封端的 p-TSA	23 秒	34 秒

[0382] 采用非封端催化剂的实施例漆料在储存稳定性方面显示明显缺陷。采用胺封端的催化剂的漆料以及采用环氧-(异氰酸酯)-封端的催化剂的那些在储存时仅显示轻微的粘度增加。

[0383] 3.2 制备多层涂漆 V1 到 V24

[0384] 对于实施例漆料 CC-V1 到 CC-V6、U-BC-V1 到 U-BC-V6、和 M-BC-V1 到 M-BC-V6 的比色性能试验,以传统且已知的方式制备尺寸 10cm×20cm 的试验样板。这点如下进行,采用 BASF Coating AG 的商品、传统、白色或灰色、基于聚酯的二道底漆涂覆卷涂面板,然后将所得的二道底漆膜在 20℃和 65%相对湿度下闪蒸 5 分钟,并在面板温度 165℃下在强迫通风炉中烘烤 5 分钟。

[0385] 具有白色二道底漆的试验样板用于涂覆纯色底漆 U-BC,且具有灰色二道底漆的试验样板用于涂覆金属性底漆 M-BC。

[0386] 3.2.1 制备多层涂漆 V1 到 V6

[0387] 将试验样板冷却到 20℃之后,在第一组中通过单 ESTA 施涂施加干膜厚度为 25 μm 的纯色底漆 U-BC-V1 到 U-BC-V6。随后将该底涂漆膜闪蒸 5 分钟,并在其上涂覆干膜厚度为

约 45 μm 的清漆 CC-V1 到 CC-V6。在这组中,将底漆 U-BC-V1 与清漆 CC-V1 组合以获得多层涂漆 V1,底漆 U-BC-V2 与清漆 CC-V2 组合以获得多层涂漆 V2,等等。然后,将底涂漆膜和清涂漆膜在 140℃面板温度下烘烤 10 分钟。将另一组试验样板在 160℃面板温度下过度烘烤 10 分钟。

[0388] 3.2.2 制备多层涂漆 V7 到 V12

[0389] 在第二组中,通过双 ESTA 施涂,采用底漆 M-BC-V1 到 M-BC-V6 以干膜厚度为 18 μm 涂覆具有灰色二道底漆的试验样板。随后将该底涂漆膜闪蒸 5 分钟,并在其上涂覆干膜厚度为约 45 μm 的清漆 CC-V1 到 CC-V6。在这组中,将底漆 M-BC-V1 与清漆 CC-V1 组合以获得多层涂漆 V7,底漆 M-BC-V2 与清漆 CC-V2 组合以获得多层涂漆 V8,等等。然后,将底涂漆膜和清涂漆膜在 140℃面板温度下烘烤 10 分钟。将相同组的试验样板在 160℃面板温度下过度烘烤 10 分钟。

[0390] 3.2.3 制备多层涂漆 V13 到 V18

[0391] 在第三组中,通过单 ESTA 施涂,采用底漆 U-BC-V1 到 U-BC-V6 以干膜厚度为 25 μm 涂覆具有白色二道底漆的试验样板。随后将该底涂漆膜闪蒸 5 分钟,并在其上涂覆干膜厚度为约 45 μm 的清漆 CC-V2。在这组中,将底漆 U-BC-V1 与清漆 CC-V2 组合以获得多层涂漆 V13,底漆 U-BC-V2 与清漆 CC-V2 组合以获得多层涂漆 V14,等等。然后,将底涂漆膜和清涂漆膜在 140℃面板温度下烘烤 10 分钟。将另一组的试验样板在 160℃面板温度下过度烘烤 10 分钟。

[0392] 3.2.4 制备多层涂漆 V19 到 V24

[0393] 在第四组中,通过单 ESTA 施涂,采用底漆 U-BC-V2 以干膜厚度为 25 μm 涂覆具有白色二道底漆的试验样板。随后将该底涂漆膜闪蒸 5 分钟,并在其上涂覆干膜厚度为约 45 μm 的清漆 CC-V1 到 CC-V6。在这组中,将底漆 U-BC-V1 与清漆 CC-V1 组合以获得多层涂漆 V19,底漆 U-BC-V2 与清漆 CC-V2 组合以获得多层涂漆 V20,等等。然后,将底涂漆膜和清涂漆膜在 140℃面板温度下烘烤 10 分钟。将另一组的试验样板在 160℃面板温度下过度烘烤 10 分钟。

[0394] 此时多层涂漆 V3、V6、V9、和 V12 是本发明的多层涂漆。其它组合物获得对比实验的非本发明的多层涂漆。

[0395] 3.3 所得多层涂漆 V1 到 V24 的试验

[0396] 使用来自 X-Rite 的分光光度计 (MA68 II 多角度分光光度计) 测量多层涂漆 V1 到 V24,并记录发黄数 db*。作为用于多层涂漆 V1 到 V6 的阴影对照,使用在 140℃下烘烤的多层涂漆 V1。对于 V7 到 V12,使用在 140℃下烘烤的 V7,对于 V13 到 V18,使用在 140℃下烘烤的 V13,且对于 V19 到 V24,使用在 140℃下烘烤的 V19。

[0397] 对于金属性多层涂漆,采用在观察角度 15°、25°、45°、75°、和 110° 的平均值,依据如下公式确定相对发黄值:

$$[0398] \quad db*_{15 \ 110} = ((b*_{15}^p - b*_{15}^r) + (b*_{25}^p - b*_{25}^r) + (b*_{45}^p - b*_{45}^r) + (b*_{75}^p - b*_{75}^r) + (b*_{110}^p - b*_{110}^r)) / 5$$

[0399] 在该公式中,参照 r 是 140℃下烘烤的多层涂漆 V7,且样品 p 是 实验 V7 到 V12。

[0400] 对于纯色白色阴影,db*0.5 的发黄是清楚可见的。

[0401] 发黄结果在表 2 中给出。

[0402] 表 2 : 多层涂漆 V1 到 V24 的发黄数

[0403]

多层涂漆					发黄数 (140℃)	发黄数 (160℃)
	底涂漆		清涂漆			
V1	=	U-BC-V1	+	CC-V1	参照	0.5
V2	=	U-BC-V2	+	CC-V2	1.2	2.1
V3	=	U-BC-V3	+	CC-V3	0.1	0.7
V4	=	U-BC-V4	+	CC-V4	0.2	0.7
V5	=	U-BC-V5	+	CC-V5	1.4	2.5
V6	=	U-BC-V6	+	CC-V6	0.2	0.6
V7	=	M-BC-V1	+	CC-V1	参照	0.3
V8	=	M-BC-V2	+	CC-V2	0.5	0.9
V9	=	M-BC-V3	+	CC-V3	0.1	0.3
V10	=	M-BC-V4	+	CC-V4	0.0	0.2
V11	=	M-BC-V5	+	CC-V5	0.5	1.1
V12	=	M-BC-V6	+	CC-V6	0.0	0.3
V13	=	U-BC-V1	+	CC-V2	参照	0.8
V14	=	U-BC-V2	+	CC-V2	0.8	1.7
V15	=	U-BC-V3	+	CC-V2	0.1	1.1
V16	=	U-BC-V4	+	CC-V2	0.2	1.2
V17	=	U-BC-V5	+	CC-V2	1.2	2.3
V18	=	U-BC-V6	+	CC-V2	0.2	1.2
V19	=	U-BC-V2	+	CC-V1	参照	1.0
V20	=	U-BC-V2	+	CC-V2	0.7	1.8
V21	=	U-BC-V2	+	CC-V3	0.1	1.3
V22	=	U-BC-V2	+	CC-V4	0.1	1.4
V23	=	U-BC-V2	+	CC-V5	1.1	2.4
V24	=	U-BC-V2	+	CC-V6	0.3	1.5

[0404] 表 2 中所述结果显示如下事实, 本发明多层涂漆 V3、V6、V9、和 V12 在 140℃ 下和 160℃ 过度烘烤温度下均实质上不显示发黄。另外, 这些多层涂漆具有良好储存稳定性 (如上所示)。

[0405] 对于非本发明的多层涂漆 V2、V5、V8、和 V11, 发现存在非常高的发黄数。非本发明的多层涂漆 V1、V4、V7、和 V10 显示良好发黄值, 但是具有差的储存稳定性。

[0406] 在其中仅底漆或仅清漆含有式 (I) 或 (II) 化合物的非本发明的多层涂漆 V13 到 V24, 显示在 140℃ 温度下非常好的发黄结果。但是, 在过度烘烤 (160℃) 这些多层涂漆时, 发黄数明显增加。

[0407] 由此, 仅本发明的多层涂漆在涂层过度烘烤 (160℃) 时显示低发黄, 同时具有良

好储存稳定性。