



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106232665 B

(45)授权公告日 2019.10.08

(21)申请号 201580021529.4

(22)申请日 2015.05.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106232665 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(30)优先权数据  
14168232.8 2014.05.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.10.31

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/060683 2015.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/173348 DE 2015.11.19

(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·尤格 D·沃尔曼 J·雷塞尔  
L·施瓦岑贝格

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.  
C08G 18/68(2006.01)  
C08G 18/10(2006.01)  
C08G 18/32(2006.01)  
C09D 167/02(2006.01)  
C09D 151/08(2006.01)

(56)对比文件  
US 53344420 A,1994.08.02,  
CN 101945956 A,2011.01.12,  
审查员 张平

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

至少两种聚合物树脂的水分散体和包含它的用于施加面漆的水性涂料组合物

(57)摘要

本发明涉及至少两种不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的水分散体(P)。(P1)为可通过在至少一种具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂存在下共聚合烯属不饱和单体而获得的共聚物,(P2)为具有羟基官能团且具有<25mg KOH/g聚酯的酸值的聚酯,且(P)可通过具有至少4个步骤(1)、(2)、(3)和(4)的方法获得。本发明还涉及一种包含水分散体(P)的水性涂料组合物;涉及一种使用所述水性涂料组合物以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面;涉及可通过使用该方法获得的至少部分涂覆的基材。

1. 至少两种彼此不同的聚合物树脂 (P1) 和 (P2) 的水分散体 (P),  
聚合物树脂 (P1) 为通过在至少一种具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂存在下共聚合烯属不饱和单体而获得的共聚物, 且  
聚合物树脂 (P2) 为具有羟基官能团且具有 <25mg KOH/g 聚酯的酸值的聚酯,  
其中分散体 (P) 通过至少包括步骤 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的方法获得:
  - (1) 制备所述至少一种聚合物树脂 (P1) 在至少一种有机溶剂中的分散体或溶液;
  - (2) 制备通过步骤 (1) 获得的分散体或溶液与所述至少一种聚合物树脂 (P2) 的熔体或溶液的混合物;
  - (3) 向通过步骤 (2) 获得的混合物中添加水, 和
  - (4) 从通过步骤 (3) 获得的混合物中移除有机溶剂, 从而获得分散体 (P)。
2. 如权利要求1所述的水分散体 (P), 其中分散体 (P) 中的聚合物树脂 (P1) 和 (P2) 彼此的相对重量比为2:1-1:2, 在每种情况下基于其固含量。
3. 如权利要求1所述的水分散体 (P), 其中聚合物树脂 (P2) 具有 <20mg KOH/g (P2) 的酸值。
4. 如权利要求2所述的水分散体 (P), 其中聚合物树脂 (P2) 具有 <20mg KOH/g (P2) 的酸值。
5. 如权利要求1所述的水分散体 (P), 其中聚合物树脂 (P2) 具有 <50mg KOH/g (P2) 的羟基值。
6. 如权利要求2所述的水分散体 (P), 其中聚合物树脂 (P2) 具有 <50mg KOH/g (P2) 的羟基值。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的水分散体 (P), 其中所述分散体具有35-75重量%的固含量, 基于分散体 (P) 的总重量。
8. 如权利要求1-6中任一项所述的水分散体 (P), 其中聚合物树脂 (P1) 具有15 000-60 000g/mol的重均分子量 ( $M_w$ ), 且聚合物树脂 (P2) 具有5000-40 000g/mol的重均分子量 ( $M_w$ )。
9. 一种水性涂料组合物, 其包含:
  - (A1) 至少如权利要求1-8中任一项所述的至少两种彼此不同的聚合物树脂 (P1) 和 (P2) 的水分散体 (P),
  - (A2) 至少一种交联剂,
  - (A3) 至少一种颜料, 和
  - (A4) 任选地, 至少一种添加剂,其用于以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面。
10. 如权利要求9所述的水性涂料组合物, 其中所述组合物具有20-35重量%的所述至少两种聚合物树脂 (P1) 和 (P2) 的固含量, 基于所述水性涂料组合物的总重量。
11. 如权利要求9所述的水性涂料组合物, 其中交联剂 (A2) 为至少一种任选烷基化的蜜胺-甲醛缩合产物。
12. 如权利要求10所述的水性涂料组合物, 其中交联剂 (A2) 为至少一种任选烷基化的蜜胺-甲醛缩合产物。
13. 如权利要求9-12中任一项所述的水性涂料组合物, 其中所述组合物包含其量为25-45重量%的所述至少一种颜料 (A3), 基于所述水性涂料组合物的总重量。

14. 如权利要求9-13中任一项所述的水性涂料组合物用于以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面的用途。

15. 一种用面漆至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面的方法，其包括至少一个步骤(d)：

(d) 用如权利要求9-13中任一项所述的水性涂料组合物至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面以施加面漆。

16. 一种至少部分涂覆至少一种金属基材表面的方法，包括如下步骤：

(a) 任选清洁金属表面以移除污物，

(b) 任选在金属表面上至少单面施加预处理涂层，

(c) 在金属表面上或者在步骤(b)中任选施加的预处理涂层上至少单面施加底漆，且任选将由此施加的底漆固化，

(d) 用如权利要求9-13中任一项所述的水性涂料组合物至少部分涂覆根据步骤(c)涂覆有所述底漆的金属表面以施加面漆，

(e) 固化根据步骤(d)施加的面漆。

17. 一种面漆，其通过用如权利要求9-13中任一项所述的水性涂料组合物至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面获得，和/或通过如权利要求15或16所述的方法获得。

18. 一种至少部分涂覆的基材，其通过如权利要求15或16所述的方法获得。

## 至少两种聚合物树脂的水分散体和包含它的用于施加面漆的水性涂料组合物

[0001] 本发明涉及至少两种彼此不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的水分散体(P),其中(P1)为可通过在至少一种具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂存在下共聚合烯属不饱和单体而获得的共聚物,(P2)为具有羟基官能团且具有<25mg KOH/g聚酯的酸值的聚酯,且(P)可通过包括至少4个步骤(1)、(2)、(3)和(4)的方法获得;涉及一种包含水分散体(P)的水性涂料组合物;涉及一种使用所述水性涂料组合物以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面;涉及可通过该方法获得的至少部分涂覆的基材。

[0002] 为了生产扁平且薄壁的金属组件,例如汽车组件和车身组件,以及设备外壳、立面板、天花板覆层或窗户型材领域的相应组件,通过常规技术如冲压和/或钻孔将合适的金属板如钢板或铝板成型。较大的金属组件可通过将许多单独零件焊接在一起而组装。通常用作生产该类组件的原材料的是长金属带,所述金属带通过滚压所述金属而生产且出于储存和更易运输的目的,将其卷绕以形成卷(“卷材”)。

[0003] 通常必须保护所述金属组件以防腐蚀。特别地,在汽车领域中,腐蚀防护要求极高,尤其是因为生产商通常保证在多年内防锈蚀。

[0004] 该防腐处理可在完成的金属组件如焊接在一起的汽车车身上进行。然而,目前防腐处理在更早的时间点进行,即在用于生产这些组件的实际金属带上进行,从而作为卷材涂覆方法的一部分。

[0005] 卷材涂覆是使用通常为液体的涂料组合物以约60-200m/分钟的速率对扁平的滚压金属带,例如钢带或铝带进行连续、单面或双面涂覆。该卷材涂覆通常以辊涂方式使用相向旋转的辊进行。在实施卷材涂覆方法之后,金属带通常具有许多种不同的漆层,其中至少一种能提供足够的腐蚀防护。通常,在金属带的任选清洁步骤之后且在施加薄预处理涂层之后,在预处理涂层上施加底漆层,随后施加在底漆上施加至少一种面漆(2步施加)。或者,代替依次施加预处理涂层和底漆,还可总共施加仅一个底漆层,其中该涂层为在2步施加中施加的预处理和底漆层的组合,且在该情况下施加至少一个面漆层(1步施加)。现有技术已知的卷材涂覆方法例如公开于W02006/079628A2中。由于由此涂覆的金属带通常只有在借助卷材涂覆方法涂漆之后才进行(进一步的)金属加工,因此要求用于该目的的涂料物质,尤其是面漆物质显示出极高的机械稳定性,以及根据预期用途的极高耐候性和/或耐化学性,特别是鉴于它们通常用于室外领域这一事实。

[0006] 通常用于卷材涂覆方法(特别是用于施加至少一种面漆)中的液体涂料组合物的一个缺点是其中存在有机溶剂,更特别地其中存在较不挥发的有机溶剂。这些有机溶剂的存在通常是防止在施加的各涂层中出现任何爆孔痕迹—即仍闭合或已爆裂的一所必需的。该爆孔痕迹可在各涂层,更特别地面漆的干燥和/或烘烤期间由于溶剂或化学交联的消去产物的过快蒸发而产生;因此,通常将各涂料组合物与较不挥发的有机溶剂(实例为长链醇,例如十二烷醇,长链二醇,芳族化合物或链烷烃)混合,从而防止爆孔;然而,出于环境原因,这是应反对的。此外,通常所用的有机溶剂的存在是确保所得涂层,更特别地面漆层对下方涂层如底漆层的有效润湿以及因此良好的粘合性能所必需的。此外,由于包含可用于

水性体系中的常规基料的常规纯水性涂料组合物不能确保在所得面漆中具有足够的温度稳定性、耐化学性和耐候性和/或足够的UV稳定性,因此所用有机溶剂的存在(特别是在用于制备面漆组合物的涂料组合物中)是必需的。

[0007] 然而,需要可用于诸如卷材涂覆方法,更特别地用于形成面漆的方法中的液体涂料组合物,其比通常所用的组合物更环境友好—即,基本上不含有有机溶剂,更特别地较不挥发的有机溶剂—然而适于防止出现爆孔痕迹。此外,需要适于形成诸如面漆的涂层的该类涂料组合物,其中相对于通常所用的溶剂基涂料组合物,这些涂料不显示出就温度稳定性和/或UV稳定性以及粘合性能而言的缺点。

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种液体涂料组合物,其特别适于通过卷材涂覆方法形成面漆,此外显示出改进腐蚀防护的效果。更特别地,本发明的目的是提供一种该类液体涂料组合物,其不显示出缺点,更特别地显示出相对于用于形成面漆的卷材涂覆方法中的常规液体涂料组合物而言的优点。此外,本发明的目的特别是提供一种该类液体涂料组合物,其比通常所用的组合物更环境友好,更特别地基本上不含有有机溶剂,然而至少同样适于防止出现表面缺陷如爆孔痕迹,尤其是需要显示出不大于 $25\mu\text{m}$ 或不大于 $20\mu\text{m}$ 干膜厚度的面漆时。特别地,本发明的另一目的是提供一种该类液体涂料组合物,其可用于形成不具有就UV光的侵入和/或暴露于高温或极低温度下而言的缺点,且不易与下层底漆剥离的涂层如面漆。

[0009] 该目的通过至少两种彼此不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的水分散体(P)实现,

[0010] 聚合物树脂(P1)为可通过在至少一种具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂存在下共聚合烯属不饱和单体而获得的共聚物,且

[0011] 聚合物树脂(P2)为具有羟基官能团且具有 $<25\text{mg KOH/g}$ 聚酯的酸值的聚酯,

[0012] 其中水分散体(P)可通过至少包括步骤(1)、(2)、(3)和(4)的方法获得:

[0013] (1)制备至少一种聚合物树脂(P1)在至少一种有机溶剂中的分散体或溶液;

[0014] (2)制备通过步骤(1)获得的分散体或溶液与至少一种聚合物树脂(P2)的熔体或溶液的混合物;

[0015] (3)向通过步骤(2)获得的混合物中添加水,和

[0016] (4)从通过步骤(3)获得的混合物中移除有机溶剂,从而获得水分散体(P)。

[0017] 因此,本发明首先提供了至少两种彼此不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的本发明的该类水分散体(P)。

[0018] 令人惊讶地发现,该类水分散体(P)适于作为可特别用于将面漆施加至合适基材上的水性涂料组合物中的基料组分的一部分。

[0019] 更特别地,令人惊讶地发现用于制备本发明的水分散体(P)且至少包括步骤(1)、(2)、(3)和(4)的方法可提供聚合物树脂(P2),在与也用作水性涂料组合物中的基料组分的聚合物树脂(P1)组合下,所述聚合物树脂(P2)迄今为止仅用作适于形成面漆—例如在卷材涂覆方法中—的常规溶剂基涂料组合物的基料组分的一部分。

[0020] 此外,令人惊讶地发现,只有所述的工艺步骤(1)–(4)允许提供聚合物树脂(P1)和(P2)的均匀水分散体。

[0021] 因此,本发明进一步提供了一种水性涂料组合物,其包含:

[0022] (A1)至少本发明的至少两种彼此不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的水分散体(P),

[0023] (A2) 至少一种交联剂,

[0024] (A3) 至少一种颜料,和

[0025] (A4) 任选地,至少一种添加剂,

[0026] 其用于以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面。

[0027] 因此,本发明的水性涂料组合物优选为面漆涂料组合物,其优选用于以面漆形式通过卷材涂覆方法至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面。

[0028] 由于其所含的组分(A1)和(A2),本发明的涂料组合物包含至少一种基料(A)。更特别地,该基料(A)包含所述至少一种交联剂(A2)以及所述至少两种存在于用作组分(A1)的水分散体(P)中的聚合物树脂(P1)和(P2)。

[0029] 令人惊讶地发现,本发明的水性涂料组合物适于以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面,更特别地在卷材涂覆方法中。

[0030] 令人惊讶地进一步发现,本发明涂料组合物的具体成分,特别是由于在该水性涂料组合物中存在组分(A1),使得其能防止在所施加的涂层中出现表面缺陷,例如针孔或爆孔痕迹,更特别地爆孔痕迹。更特别地,令人惊讶地发现尽管本发明的涂料组合物是水性涂料组合物(换言之,该类组合物基本上不含有机溶剂),然而不出现该类爆孔,尽管如下事实:通常正好需要使用该类常规溶剂基涂料组合物来防止该爆孔。

[0031] 此外,令人惊讶地发现本发明水性涂料组合物的特征在于高湿粘合强度和改进的腐蚀防护效果。此外,一般而言,本发明涂料组合物的特征在于其是水性的,因此比包含有机溶剂的常规涂料组合物更环境友好。

[0032] 令人惊讶地进一步发现,本发明的水性涂料组合物能在特别为至多25 $\mu\text{m}$ 或至多20 $\mu\text{m}$ ,例如10-25 $\mu\text{m}$ 或10-20 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度下提供具有上述有利性能,更特别地不含爆孔的面漆,特别是通过卷材涂覆方法。

[0033] 此外,令人惊讶地进一步发现本发明的水性涂料组合物适于形成诸如面漆的涂层,且所得涂层的特征在于与下方涂层如底漆层的有效粘合性能,此外,其特征在于良好的光泽。此外,所得涂层的特征在于良好的温度稳定性和/或UV稳定性。

[0034] 术语“爆孔痕迹”、“针孔”、“湿粘合强度”、“流动缺陷”、“卷材涂覆”和“卷材涂料物质”是本领域技术人员所已知的,且例如定义于 **Römpp** Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998中。

[0035] 就例如本发明的水分散体(P)和本发明的水性涂料组合物而言,本发明的术语“包含”在一个优选实施方案中具有“由……组成”的含义。在这种情况下,在该优选实施方案中,就本发明的水分散体(P)而言,除组分水、(P1)和(P2)之外,可存在一种或多种下文所述且任选存在于本发明水分散体(P),例如(A4)中的其他成分。在这种情况下,在该优选实施方案中,就本发明的水性涂料组合物而言,除组分(A1)、(A2)和(A3)之外,本发明的涂料组合物中此外可任选存在(A4)和/或其他水。在每种情况下在下文所述的它们的一个优选实施方案中,所有组分可存在于本发明的涂料组合物和/或本发明的水分散体(P)中。

[0036] 存在于本发明水分散体(P)中的聚合物树脂(P1)和(P2)以及水的比例(以重量%计)加和优选为100重量%,基于水分散体(P)的总重量。

[0037] 存在于本发明涂料组合物中的组分(A1)、(A2)、(A3)和任选(A4)以及水的比例(以重量%计)加和优选为100重量%,基于所述涂料组合物的总重量。

[0038] 本发明的水分散体 (P) 和本发明的水性涂料组合物各自包含水作为液体稀释剂。

[0039] 就本发明的水分散体 (P) 和本发明的涂料组合物而言,术语“水性”优选分别是指包含主要组分的水作为液体稀释剂,即作为液体溶剂和/或分散介质,且因此至少基本上不含有有机溶剂的那些分散体 (P) 和涂料组合物。然而,本发明的分散体 (P) 和本发明的涂料组合物可任选包含少量的至少一种有机溶剂。该类有机溶剂的实例包括杂环族、脂族或芳族烃,单或多官能醇,醚,酯,酮,和酰胺,例如N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、丁醇、乙二醇和丁二醇,及其乙酸酯,丁基二甘醇、二甘醇二甲醚、环己酮、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮 (MIBK)、丙酮、异佛尔酮,或其混合物,更特别地甲基乙基酮 (MEK) 和/或甲基异丁基酮 (MIBK)。这些有机溶剂的比例优选不超过20.0重量%,更优选不超过15.0重量%,非常优选不超过10.0重量%,更特别地不超过5.0重量%或不超过4.0重量%或不超过3.0重量%,甚至更优选不超过2.5重量%或不超过2.0重量%或不超过1.5重量%,最优选不超过1.0重量%或不超过0.5重量%,在每种情况下基于分别存在于本发明水分散体 (P) 或本发明涂料组合物中的液体稀释剂(即液体溶剂和/或分散介质)的总比例。然而,更特别地,在本发明的水分散体 (P) 和本发明的涂料组合物中不存在有机溶剂,即本发明的分散体 (P) 和本发明的涂料组合物包含水作为唯一的稀释剂。

[0040] 水分散体 (P)

[0041] 本发明的水分散体 (P) 可通过一种至少包括步骤 (1)、(2)、(3) 和 (4) 的方法获得:

[0042] (1) 制备所述至少一种聚合物树脂 (P1) 在至少一种有机溶剂中的分散体或溶液,优选分散体,

[0043] (2) 制备通过步骤 (1) 获得的分散体或溶液,优选分散体与所述至少一种聚合物树脂 (P2) 的熔体或溶液,优选熔体的混合物,

[0044] (3) 向通过步骤 (2) 获得的混合物中添加水,和

[0045] (4) 从通过步骤 (3) 获得的混合物中的移除有机溶剂,从而获得水分散体 (P)。

[0046] 所述方法优选进一步包括在步骤 (2) 和 (3) 之间实施的步骤 (2a),其呈如下形式:通过添加至少一种中和剂,例如至少一种合适的胺而至少部分中和通过步骤 (2) 获得的中间体,所述胺任选包含OH基且该胺可带有例如1-12个碳原子。该胺的一个实例为二甲基乙醇胺。

[0047] 原则上,步骤 (1) 可使用任何合适的有机溶剂实施。该类有机溶剂的实例包括杂环族、脂族或芳族烃,单或多官能醇,醚,酯,酮,和酰胺,例如N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、丁醇、乙二醇和丁二醇,及其乙酸酯,丁基二甘醇、二甘醇二甲醚、环己酮、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮 (MIBK)、丙酮、异佛尔酮,或其混合物,更特别地甲基乙基酮 (MEK) 和/或甲基异丁基酮 (MIBK)。

[0048] 步骤 (1) 和/或步骤 (2) 和/或步骤 (2a) 优选在60-180°C的温度下,更特别地在90-150°C的温度下进行。

[0049] 优选地,在步骤 (2) 中,首先取出通过步骤 (1) 获得的分散体或溶液并与所述至少一种聚合物树脂 (P2) 的熔体或溶液,优选熔体混合。当在步骤 (2) 中使用所述至少一种聚合物树脂 (P2) 的溶液时,这优选为 (P2) 在至少一种有机溶剂中的溶液。

[0050] 步骤 (3) 优选使用去离子水。通过步骤 (3) 获得的混合物优选为分散体。

[0051] 步骤 (4) 可例如通过施加减压或通过升高的温度和/或真空下蒸馏移除而实现。

由于步骤(1)中所用的含溶剂的分散体或溶剂,通过步骤(4)获得的水分分散体(P)可包含少量有机溶剂如MEK和/或MIBK,然而该比例至多为0.2-1.5重量%,优选为0.2-1.0重量%,更优选为0.2-0.6重量%,在每种情况下基于水分分散体(P)的总重量。

[0052] 水分分散体(P)中的聚合物树脂(P1)和(P2)彼此的相对重量比例优选为5:1-1:5,更优选为4:1-1:4,非常优选为3:1-1:3,尤其优选为2:1-1:2,甚至更优选为1.5:1-1:1.5或1.2:1-1:1.2,在每种情况下基于其固含量。

[0053] 本发明的水分分散体(P)优选具有30-80重量%,更优选35-75重量%,非常优选40-70重量%,尤其优选40-65重量%的固含量,在每种情况下基于分散体(P)的总重量。

[0054] 聚合物树脂P1

[0055] 聚合物树脂(P1)是一种可通过在至少一种具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂存在下共聚合烯属不饱和单体而获得的共聚物。该类共聚物例如由W091/15528A1已知,因此可容易地由本领域技术人员制备。

[0056] 用于制备本发明水分分散体(P)的聚合物树脂(P1)优选为处于至少一种有机溶剂中的分散体或溶液中的聚合物树脂(P1)。该聚合物树脂(P1)的相应分散体优选具有35-80重量%,更优选40-75重量%,非常优选45-75重量%,最优选50-70重量%的非挥发分,即固体分,在每种情况下基于所述分散体的总重量。

[0057] 聚合物树脂(P1)优选具有2000-100000g/mol,更优选5000-80000g/mol,非常优选15000-60000g/mol,更特别地30000-55000g/mol或35000-50000g/mol的重均分子量。测量重均分子量的方法将在下文描述。

[0058] 聚合物树脂(P1)优选具有100-50000g/mol,更优选1000-40000g/mol,非常优选2500-25000g/mol,更特别地3000-20000g/mol或4000-15000g/mol的数均分子量。测定数均分子量的方法将在下文描述。

[0059] 聚合物树脂(P1)优选具有5-200,更优选10-150,非常优选15-100,更特别地20-50或25-40mg KOH/g聚合物树脂(P1)的酸值。酸值的测定方法将在下文描述。

[0060] 本发明所用的聚合物树脂(P1)优选具有OH官能团。聚合物树脂(P1)优选具有5-100,更优选10-90,非常优选20-80,更特别地30-70或40-60mg KOH/g聚合物树脂(P1)的OH值(羟基值)。羟基值的测定方法将在下文描述。

[0061] 用于制备聚合物树脂(P1)的具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂优选平均分子具有0.05-1.1个,优选0.2-0.9个,更优选0.3-0.7个可聚合碳双键。用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂优选具有0-2mg KOH/g聚氨酯树脂的酸值。

[0062] 用于制备聚合物树脂(P1)的具有可聚合碳双键的聚氨酯树脂优选可至少通过使至少一种多异氰酸酯与至少一种多元醇,更优选与至少一种聚酯多元醇反应而获得。

[0063] 作为多异氰酸酯如二异氰酸酯,优选使用(杂)脂族、(杂)脂环族、(杂)芳族或(杂)脂族-(杂)芳族二异氰酸酯。优选的二异氰酸酯为包含2-36个,更特别地6-15个碳原子的那些。优选的实例为亚乙基1,2-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-(2,4,4)-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(TMDI)、1,3-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,9-二异氰酸酯基-5-甲基壬烷、1,8-二异氰酸酯基-2,4-二甲基辛烷、十二烷1,12-二异氰酸酯、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基二丙醚、亚环丁基1,3-二异氰酸酯、环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环



己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI)、1,4-二异氰酸酯基甲基-2,3,5,6-四甲基环己烷、十氢-8-甲基(1,4-亚甲基萘-2(或3),5-亚基二亚甲基二异氰酸酯、六氢-4,7-亚甲基茛-1(或2),5(或6)-亚基二亚甲基二异氰酸酯、六氢-4,7-亚甲基茛-1(或2),5(或6)-亚基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二异氰酸酯(H6-TDI)、甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、全氢二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯、全氢二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)、4,4'-二异氰酸酯基-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸酯基-2,2',3,3',5,5',6,6'-八甲基二环己基甲烷、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基-1,4-二乙基苯、1,4-二异氰酸酯基甲基-2,3,5,6-四甲基苯、2-甲基-1,5-二异氰酸酯基戊烷(MPDI)、2-乙基-1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,10-二异氰酸酯基癸烷、1,5-二异氰酸酯基己烷、1,3-二异氰酸酯基甲基环己烷、1,4-二异氰酸酯基甲基环己烷、萘二异氰酸酯、2,5(2,6)-双(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI),以及这些化合物的任何混合物。还可使用更高异氰酸酯官能度的多异氰酸酯。该类化合物的实例为三聚的六亚甲基二异氰酸酯和三聚的异佛尔酮二异氰酸酯。此外,还可使用多异氰酸酯的混合物。尤其优选甲苯2,4-二异氰酸酯和/或甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI),或甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯的异构体混合物,和/或二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)。尤其优选使用HDI作为用于制备所述聚氨酯树脂的多异氰酸酯。

[0064] 作为具有可聚合碳双键且用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂的多元醇组分,优选使用聚酯多元醇和/或聚醚多元醇。特别优选聚酯多元醇。因此,本发明所用的聚氨酯树脂优选为聚酯-聚氨酯树脂。因此,优选使用聚酯多元醇作为预聚物多元醇组分。尤其合适的聚酯多元醇为衍生自如下的化合物:至少一种多元醇,例如至少一种二元醇,例如乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、三亚甲基二醇(1,3-丙二醇)、新戊二醇、1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇,或例如至少一种三元醇,例如1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP),以及至少一种二羧酸,例如己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸,和/或二羟甲基丙酸和/或至少一种二羧酸衍生物如二羧酸酯和/或二羧酸酐如邻苯二甲酸酐。尤其优选使用该类聚酯多元醇作为预聚物多元醇组分,其衍生自至少一种选自如下组的二元醇和/或三元醇:1,6-己二醇、新戊二醇、三羟甲基丙酸及其混合物,且衍生自至少一种选自如下组的二羧酸(或其至少一种二羧酸衍生物):己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、二羟甲基丙酸及其混合物。优选将至少一种该类聚酯多元醇与至少一种多异氰酸酯,更特别地HDI和/或IPDI一起用于制备聚合物树脂(P1)。

[0065] 用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂具有可聚合碳双键作为反应性官能团,其能进行交联反应。这些反应性官能团优选选自乙烯基如烯丙基和(甲基)丙烯酸酯基团及其混合物。特别优选乙烯基,例如烯丙基,更特别地烯丙基醚基团。

[0066] 为了在制备所述至少一种用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂时在该聚合物中引入可聚合碳双键作为反应性官能团,不仅使用所述至少一种多异氰酸酯和所述至少一种多元醇,例如所述至少一种聚酯多元醇,而且使用至少一种其他多元醇,例如至少一种二元醇作为单体来制备所述聚氨酯树脂,其中该单体具有至少一个可聚合碳双键作为反应性官能团,优选还具有至少一个对异氰酸酯基呈反应性的基团,例如至少一个羟基。优选使用至少一种还具有至少一个可聚合碳双键作为反应性官能团,更优选选自如下组的反应性官能团的二元醇:乙烯基,例如烯丙基、烯丙基醚基团和(甲基)丙烯酸酯基团及其混合物。特

别优选乙烯基,更特别地烯丙基醚基团。优选使用的一种该类单体为三羟甲基丙烷单烯丙基醚。替代和/或额外地,还可使用至少一种选自如下组的多元醇:甘油单烯丙基醚、季戊四醇单烯丙基醚和季戊四醇二烯丙基醚,及其混合物。

[0067] 因此,存在于用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂中的可聚合碳双键优选通过选择合适的多元醇组分,更特别地二元醇组分作为单体而引入所述聚氨酯树脂中。因此,至少一个该可聚合碳双键已存在于这些单体中。特别优选地,用于制备聚合物树脂(P1)的聚氨酯树脂具有烯丙基醚基团作为可聚合碳双键,该烯丙基醚基团优选通过选择三羟甲基丙烷单烯丙基醚作为多元醇组分而引入所述聚氨酯树脂中。仍存在于所得聚氨酯链段中的异氰酸酯基可任选通过与至少一种多元醇如三羟甲基丙烷反应而转化,直至不可再检测到异氰酸酯基。聚氨酯链段可任选通过添加至少一种催化剂如二月桂酸二丁基锡而制备。聚氨酯链段优选在有机溶剂如甲基乙基酮(MEK)和/或甲基异丁基酮(MIBK)中进行。

[0068] 为了制备本发明所用的聚合物树脂(P1),使得到的具有至少一个可聚合碳双键的聚氨酯树脂在烯属不饱和单体存在下共聚。还可任选共聚合不具有可聚合碳双键的其他单体。

[0069] 可用作烯属不饱和单体以制备聚合物树脂(P1)的单体优选选自如下组:丙烯酸或甲基丙烯酸的脂族和脂环族酯((甲基)丙烯酸酯)、在分子中带有至少一个羟基的烯属不饱和单体,优选在分子中带有至少一个羟基的(甲基)丙烯酸酯、在分子中带有至少一个羧基的烯属不饱和单体,优选(甲基)丙烯酸,及其混合物。特别优选选自如下组的烯属不饱和单体:丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸烷基酯,和在烷基中具有至多20个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸月桂基酯,或这些单体的混合物;丙烯酸和/或甲基丙烯酸的羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯和(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烯丙酯。尤其优选用于制备聚合物树脂(P1)的烯属不饱和单体选自如下组:(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸,及其混合物。

[0070] 就本发明而言,措辞“(甲基)丙烯酸-”或“(甲基)丙烯酸酯”在每种情况下分别涵盖含义“甲基丙烯酸-”和/或“丙烯酸-”,和“甲基丙烯酸酯”和/或“丙烯酸酯”。

[0071] 所述共聚合可通过使用至少一种引发剂如过氧-2-乙基己酸叔丁酯引发。所述共聚合优选在有机溶剂如甲基乙基酮(MEK)和/或甲基异丁基酮(MIBK)中进行。

[0072] 聚合物树脂P2

[0073] 聚合物树脂(P2)为具有羟基官能团和<25mg KOH/g聚酯的酸值的聚酯。可任选使用两种不同聚合物树脂(P2)的混合物。

[0074] 如果使用聚合物树脂(P2)的熔体,则所述用于制备本发明水分散体的方法的步骤(2)优选使用具有100重量%固含量的聚合物树脂(P2)。

[0075] 聚合物树脂(P2)优选具有1000-100 000g/mol,更优选2000-80000g/mol,非常优

选3000-60 000g/mol,更特别地4000-55 000g/mol或5000-50000g/mol的重均分子量。测定重均分子量的方法将在下文描述。

[0076] 聚合物树脂(P2)优选具有100-50 000g/mol,更优选2000-40 000g/mol,非常优选3000-25 000g/mol,更特别地5000-20 000g/mol或1000-10 000g/mol的数均分子量。测定数均分子量的方法将在下文描述。

[0077] 聚合物树脂(P2)具有<25mg KOH/g(P2),优选<20mg KOH/g(P2),更优选<18mg KOH/g(P2)的酸值。聚合物树脂(P2)优选具有0至<25,更优选0至<2,非常优选1至<25,更特别地1至<20或1至<18mg KOH/g聚合物树脂(P2)的酸值。测定酸值的方法将在下文描述。

[0078] 本发明所用的聚合物树脂(P2)优选具有OH官能团。聚合物树脂(P2)优选具有5-100,更优选10-90,非常优选20-80,更特别地30-70或40-60mg KOH/g聚合物树脂(P2)的OH值(羟基值)。测定羟基值的方法将在下文描述。在另一优选实施方案中,聚合物树脂(P2)优选具有<75mg,更优选<60mg,非常优选<50mg KOH/g(P2)的羟基值。

[0079] 适于作为聚合物树脂(P2)的该类聚酯优选衍生自如下:至少一种多元醇,例如至少一种二元醇和/或三元醇;和至少一种多羧酸,例如至少一种二羧酸和/或相应的酸酐。合适的多元醇例如为1,6-己二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇羟基新戊酸酯,及其混合物。合适的多羧酸例如为己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、二羟甲基丙酸和六氢邻苯二甲酸酐及其混合物。

[0080] 聚合物树脂(P1)优选具有15 000-60 000g/mol的重均分子量( $M_w$ ),聚合物树脂(P2)优选具有5000-40 000g/mol的重均分子量( $M_w$ )。

[0081] 水性涂料组合物

[0082] 本发明进一步提供了一种水性涂料组合物,其包含:

[0083] (A1)至少本发明的至少两种彼此不同的聚合物树脂(P1)和(P2)的水分散体(P),

[0084] (A2)至少一种交联剂,

[0085] (A3)至少一种颜料,和

[0086] (A4)任选地,至少一种添加剂,

[0087] 其用于优选在卷材涂覆方法中以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面。

[0088] 由于其所含的组分(A1)和(A2),本发明的涂料组合物包含至少一种基料(A)。更特别地,该基料(A)包含所述至少一种交联剂(A2)和存在于用作组分(A1)的水分散体(P)中的所述至少两种聚合物树脂(P1)和(P2)。就本发明而言,术语“基料”根据DIN EN ISO 4618(德国版,日期:2007年3月)优选是指涂料组合物(例如优选本发明涂料组合物)的用于成膜的非挥发分。因此,其中存在的颜料,例如组分(A3)和任何存在的填料不能归类为术语“基料”。非挥发分可根据DIN EN ISO 3251(日期:2008年6月)通过下文所述的方法测定。更特别地,术语“基料”是指存在于所述涂料组合物中且用于成膜的组分(A1)的聚合物树脂(P1)和(P2)。术语“基料”进一步涵盖存在于涂料组合物中的交联剂,即组分(A2)。

[0089] 此处,上文就本发明水分散体(P)所述的所有优选实施方案也为就包含存在于其中的组分(P1)和(P2)的该水分散体(P)作为本发明水性涂料组合物的组分(A1)的用途的优选实施方案。

[0090] 聚合物树脂(P1)和聚合物树脂(P2)均优选具有能进行交联反应的反应性官能团。

就此而言,设想将本领域技术人员所已知的任何常规可交联反应性官能团用作可交联的反应性官能团。聚合物树脂(P2)具有OH基。聚合物树脂(P1)也优选具有OH基。聚合物树脂(P1)和(P2)可为自交联性的或外部交联性的,优选外部交联性的。因此,为了进行交联反应,本发明的涂料组合物不仅包含聚合物树脂(P1)和(P2),而且包含至少一种交联剂(A2)。

[0091] 本发明的涂料组合物优选不含除基料(A)之外的基料。

[0092] 存在于本发明所用的水性涂料组合物中的基料(A)优选为可热交联的。基料(A)优选在加热至高于室温的基材温度,即在18-23°C的基材温度下是可交联的。基料(A)优选在 $\geq 80^\circ\text{C}$ ,更优选 $\geq 110^\circ\text{C}$ ,非常优选 $\geq 130^\circ\text{C}$ ,尤其优选 $\geq 140^\circ\text{C}$ 的基材温度下是可交联的。特别有利的是基料(A)在100-275°C,更优选125-275°C,非常优选150-275°C,尤其优选175-275°C,更特别优选200-275°C,最优选225-275°C的基材温度下是可交联的。

[0093] 本发明的水性涂料组合物优选具有30-80重量%,更优选35-77.5重量%,非常优选40-75重量%,尤其优选40-70重量%的固含量,在每种情况下基于涂料组合物的总重量。

[0094] 本发明的水性涂料组合物优选具有就所述至少两种聚合物树脂(P1)和(P2)而言为15-45重量%,更优选20-40重量%,非常优选20-35重量%,更特别地25-35重量%的固含量,在每种情况下基于所述水性涂料组合物的总重量。

[0095] 本发明的涂料组合物包含至少一种交联剂作为组分(A2)。

[0096] 交联剂(A2)优选适于热交联和/或固化。该类交联剂是本领域技术人员所已知的。为了促进交联,可在所述水性涂料组合物中添加合适的催化剂。

[0097] 可将本领域技术人员已知的所有常规交联剂(A2)用于制备本发明的水性涂料组合物。合适交联剂的实例为氨基树脂、含酸酐基团的树脂或化合物、含环氧基的树脂或化合物、三(烷氧基羰基氨基)三嗪、含碳酸酯基的树脂或化合物、封闭和/或未封闭的多异氰酸酯、 $\beta$ -羟基烷基酰胺,以及平均具有至少两个能发生酯交换的基团的化合物,实例为丙二酸二酯与多异氰酸酯的反应产物,或多元醇和丙二酸与单异氰酸酯的酯或偏酯。当选择封闭的多异氰酸酯作为交联剂时,本发明所用的水性涂料组合物作为1-组分(1-K)组合物配制。当选择未封闭的多异氰酸酯作为交联剂时,所述水性涂料组合物作为2-组分(2-K)组合物配制。

[0098] 一种特别优选的交联剂(A2)选自封闭的多异氰酸酯和蜜胺树脂,如蜜胺-甲醛缩合产物,更特别地醚化的(烷基化的)蜜胺-甲醛缩合产物。

[0099] 可使用的封闭的多异氰酸酯为任何所需的多异氰酸酯,例如二异氰酸酯,其中异氰酸酯基已与化合物反应,从而形成封闭多异氰酸酯,其特别地例如在室温下,即在18-23°C的温度下对反应性官能团如羟基具有抗性,然而在升高的温度,例如在 $\geq 80^\circ\text{C}$ ,更优选 $\geq 110^\circ\text{C}$ ,非常优选 $\geq 130^\circ\text{C}$ ,尤其优选 $\geq 140^\circ\text{C}$ 下,或者在90-300°C或100-250°C,更优选125-250°C,非常优选150-250°C下反应。在封闭的多异氰酸酯的制备中,可使用适于交联的任何有机多异氰酸酯。作为多异氰酸酯如二异氰酸酯,优选使用(杂)脂族、(杂)脂环族、(杂)芳族或(杂)脂族-(杂)芳族二异氰酸酯。优选的二异氰酸酯为包含2-36个,更特别地6-15个碳原子的那些。优选的实例为亚乙基1,2-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-(2,4,4)-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(TMDI)、1,3-双(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,9-二异氰酸酯基-5-甲基壬烷、1,8-二异氰酸酯基-2,4-二甲基辛烷、十二烷1,12-二异氰酸酯、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基二丙

醚、亚环丁基1,3-二异氰酸酯、环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1,4-二异氰酸酯基甲基-2,3,5,6-四甲基环己烷、十氢-8-甲基(1,4-亚甲基萘-2(或3),5-亚基二亚甲基二异氰酸酯、六氢-4,7-亚甲基茛-1(或2),5(或6)-亚基二亚甲基二异氰酸酯、六氢-4,7-亚甲基茛-1(或2),5(或6)-亚基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-六氢甲苯二异氰酸酯(H6-TDI)、甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、全氢二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯、全氢二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)、4,4'-二异氰酸酯基-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸酯基-2,2',3,3',5,5',6,6'-八甲基二环己基甲烷、 $\omega, \omega'$ -二异氰酸酯基-1,4-二乙基苯、1,4-二异氰酸酯基甲基-2,3,5,6-四甲基苯、2-甲基-1,5-二异氰酸酯基戊烷(MPDI)、2-乙基-1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,10-二异氰酸酯基癸烷、1,5-二异氰酸酯基己烷、1,3-二异氰酸酯基甲基环己烷、1,4-二异氰酸酯基甲基环己烷、萘二异氰酸酯、2,5(2,6)-双(异氰酸酯基甲基)双环[2.2.1]庚烷(NBDI),以及这些化合物的任何混合物。还可使用更高异氰酸酯官能度的多异氰酸酯。该类化合物的实例为三聚的六亚甲基二异氰酸酯和三聚的异佛尔酮二异氰酸酯。此外,还可使用多异氰酸酯的混合物。尤其优选甲苯2,4-二异氰酸酯和/或甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI),或甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯的异构体混合物,和/或二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)。尤其优选使用HDI作为用于制备聚氨酯树脂的多异氰酸酯。

[0100] 同样可用作合适的交联剂(A2)的为蜜胺树脂,优选蜜胺-甲醛缩合产物,更特别地任选醚化的(烷基化的,例如C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基化的)蜜胺-甲醛缩合产物,其可分散或溶解于水中。它们的水溶性或水分散性—除应尽可能低的缩合度之外—取决于醚化组分,其中仅使用链烷醇或乙二醇单醚系列中的最低成员制备水溶性缩合物。特别优选至少一种C<sub>1-6</sub>醇,优选至少一种C<sub>1-4</sub>醇,更特别地用甲醇(甲基化的)醚化的蜜胺树脂,例如蜜胺-甲醛缩合产物。当使用加溶剂作为任选的其他添加剂时,乙醇、丙醇和/或丁醇醚化的蜜胺树脂,更特别地相应的醚化蜜胺-甲醛缩合产物也可溶解或分散于水相中。

[0101] 在一个优选的实施方案中,本发明涂料组合物的交联剂(A2)为至少一种可分散或溶于水中的蜜胺树脂,优选至少一种可分散或溶于水中的蜜胺-甲醛缩合产物,更特别地至少一种可分散或溶于水中的醚化(烷基化)的,优选甲基化的蜜胺-甲醛缩合产物。

[0102] 因此,本发明的水性涂料组合物优选包含至少一种任选烷基化的蜜胺-甲醛缩合产物作为交联剂(A2)。本发明的水性涂料组合物优选包含其量为5-35重量%,优选其量为10-30重量%,更优选其量为15-25重量%的交联剂(A2),基于聚合物树脂(P1)和(P2)的总重量(基于相应的固含量)。

[0103] 所述水性涂料组合物优选包含其量为1-20重量%,优选其量为2-15重量%,更优选其量为3-10重量%的交联剂(A2),基于所述水性涂料组合物的总重量。

[0104] 本发明的涂料组合物包含至少一种颜料作为组分(A3)。

[0105] 该类颜料优选选自有机和无机、着色和体质颜料。合适的无机着色颜料的实例为白色颜料,例如锌白、硫化锌或锌钡白;黑色颜料,例如炭黑、铁锰黑或尖晶石黑;彩色颜料,例如氧化铬、水合氧化铬绿或群青绿、钴蓝、群青蓝或锰蓝、群青紫或钴紫和锰紫、氧化铁红、硫硒化镉、钼酸盐红或群青红;氧化铁棕、混合棕、尖晶石相和刚玉相或铬橙;或氧化铁黄、镍钛黄、铬钛黄、硫化镉、硫化镉锌、铬黄或矾酸铋。合适的有机着色颜料的实例为单偶

氮颜料、双偶氮颜料、葱醌类颜料、苯并咪唑类颜料、喹吡啶酮类颜料、喹酞酮类颜料、二酮吡咯并吡咯类颜料、二噁嗪类颜料、阴丹酮类颜料、异吲哚啉类颜料、异吲哚啉酮类颜料、偶氮甲碱类颜料、硫靛类颜料、金属配合物颜料、苝酮(perinone)类颜料、苝类颜料、酞菁类颜料或苯胺黑。合适体质颜料或填料的实例为白垩,硫酸钙,硫酸钡,硅酸盐如滑石或高岭土,硅石,氧化物如氢氧化铝或氢氧化镁,或有机填料如织物纤维、纤维素纤维、聚乙烯纤维,或聚合物粉末;进一步的细节参见**Römpp**Lexikon Lacke und Druckfarben,Georg Thieme Verlag,1998,第250页及随后各页,“Fillers”。

[0106] 特别优选使用二氧化钛和/或白色颜料,如锌白、硫化锌和/或锌钡白作为至少一种颜料(A3)。

[0107] 此外,可使用效应颜料作为存在于所述水性涂料组合物中的颜料(A3)。本领域技术人员熟知效应颜料的概念。效应颜料更特别地为赋予光学效应或颜色和光学效应,更特别地光学效应的那些颜料。颜料的相应分类可根据DIN 55944(日期:2011年12月)进行。效应颜料优选选自有机和无机光学效应以及颜色和光学效应颜料。其更优选选自有机和无机光学效应或颜色和光学效应颜料。有机和无机光学效应以及颜色和光学效应颜料更特别地选自任选涂覆的金属效应颜料、任选涂覆的金属氧化物效应颜料、由任选涂覆的金属和非金属组成的效应颜色,和任选涂覆的非金属效应颜料。任选涂覆的金属效应颜料,例如硅酸盐涂覆的金属效应颜料更特别地为铝效应颜料、铁效应颜料或铜效应颜料。尤其优选任选涂覆的一例如硅酸盐涂覆的一铝效应颜料,更特别地为由Eckart商购获得的产品,例如**Stapa®**Hydrolac、**Stapa®**Hydroxal、**Stapa®**Hydrolux和**Stapa®**Hydrolan,最优选**Stapa®**Hydrolux和**Stapa®**Hydrolan。本发明所用的效应颜料,更特别地任选涂覆的一例如硅酸盐涂覆的一铝效应颜料可以以本领域技术人员已知的任何常规形式存在,例如小叶片形式和/或片形式,更特别地(玉米)片形式或银元形式。由金属和非金属组成的效应颜料更特别地例如欧洲专利申请EP0562329A2中所述类型的涂覆有氧化铁的片状铝颜料;涂覆有金属(更特别地铝)的玻璃小叶片;或干涉颜料,其包含由金属(更特别地铝)制成的反射体层且显示出强烈的颜色随角异色性。非金属效应颜料更特别地为珠光颜料,尤其是云母颜料;涂覆有金属氧化物的片状石墨颜料;不含金属反射体层且具有强烈的颜色随角异色性的干涉颜料;基于氧化铁且具有粉红至浅褐红色的色调的片状效应颜料;或有机液晶效应颜料。本发明所用效应颜料的进一步细节参见**Römpp**Lexikon Lacke und Druckfarben,Georg Thieme Verlag,1998,第176页,“Effect pigments”,和第380和381页,“Metal oxide-mica pigments”至“Metal pigments”。

[0108] 本发明水性涂料组合物中的颜料(A3)的量可变化。基于本发明提供的水性涂料组合物的颜料含量优选为0.1-50重量%,更优选为1.0-45重量%,非常优选为2.0-40重量%,尤其优选为3.0-35重量%,更特别地为4.0-35重量%。或者,本发明的水性涂料组合物以优选为10-60重量%,更优选为15-55重量%,非常优选为20-50重量%,更特别地为25-45重量%的量包含所述至少一种颜料(A3),在每种情况下基于所述水性涂料组合物的总重量。

[0109] 取决于所需的应用场合,本发明的涂料组合物以及本发明的分散体(P)可包含一种或多种通常使用的添加剂作为组分(A4)。这些添加剂(A4)优选选自抗氧化剂、抗静电剂、

润湿和分散剂、乳化剂、流动调节助剂、加溶剂、消泡剂、润湿剂、稳定剂,优选耐热稳定剂(heat stabilizer)和/或热稳定剂(thermal stabilizer)、加工稳定剂,和UV和/或光稳定剂、光保护剂、脱气剂、抑制剂、催化剂、蜡、润湿剂和分散剂、增韧剂、阻燃剂、溶剂、反应性稀释剂、载体、树脂、疏水化试剂、亲水化试剂、炭黑、金属氧化物和/或半金属氧化物、增稠剂、触变剂、冲击增韧剂、膨胀剂、加工助剂、增塑剂、呈粉末和纤维形式的固体,优选选自填料、玻璃纤维和增强剂的呈粉末和纤维形式的固体,以及上述其他添加剂的混合物。本发明涂料组合物中的添加剂(A4)的量可变。该量优选为0.01-20.0重量%,更优选为0.05-18.0重量%,非常优选为0.1-16.0重量%,尤其优选为0.1-14.0重量%,更特别地为0.1-12.0重量%,最优选为0.1-10.0重量%,基于本发明涂料组合物的总重量。该量基于本发明分散体(P)的总重量优选为0.01-20.0重量%,更优选为0.05-18.0重量%,非常优选为0.1-16.0重量%,尤其优选为0.1-14.0重量%,更特别地为0.1-12.0重量%,最优选为0.1-10.0重量%。

[0110] 制备水性涂料组合物的方法

[0111] 本发明进一步涉及一种制备本发明涂料组合物的方法。

[0112] 本发明的涂料组合物可通过首先制备水分散体(P)而制备,水分散体(P)可通过至少包括步骤(1)、(2)、(3)和(4)的方法获得:

[0113] (1) 制备所述至少一种聚合物树脂(P1)在至少一种有机溶剂中的分散体或溶液;

[0114] (2) 制备通过步骤(1)获得的分散体或溶液与所述至少一种聚合物树脂(P2)的熔体或溶液的混合物;

[0115] (3) 向通过步骤(2)获得的混合物中添加水,和

[0116] (4) 从通过步骤(3)获得的混合物中移除有机溶剂,从而获得水分散体(P)。任选地,可在上文所述的步骤(2)和步骤(3)之间实施步骤(2a)。

[0117] 随后,在步骤(5)中使用例如高速搅拌器、搅拌釜、搅动式研磨机、溶解器、捏合设备或在线溶解器将所得的分散体(P)作为组分(A1)与本发明用来制备本发明涂料组合物的其他组分(即组分(A2)和(A3)以及任选的(A4)和任选的水)混合。

[0118] 水性涂料组合物的用途

[0119] 此外,本发明提供了本发明水性涂料组合物用于优选在卷材涂覆方法中以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面的用途。

[0120] 上文就本发明水性涂料组合物所述的所有优选实施方案也为就本发明的该水性涂料组合物用于优选在卷材涂覆方法中以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面的用途的优选实施方案。

[0121] 所用的基材可为具有至少一个金属表面的任何制品,更特别地金属带。方法,更特别地卷材涂覆方法

[0122] 本发明进一步提供了一种以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面的方法,所述方法优选包括至少一个步骤(d): (d) 用本发明的水性涂料组合物至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面以施加面漆。

[0123] 优选地,步骤(d)为卷材涂覆方法的一部分。

[0124] 此外,本发明提供了一种至少部分涂覆至少一种金属基材表面的方法,优选卷材涂覆方法,包括如下步骤:



[0125] (a) 任选清洁金属表面以移除污物，

[0126] (b) 任选在金属表面上至少单面施加预处理涂层，

[0127] (c) 在金属表面上或者在步骤 (b) 中任选施加的预处理涂层上至少单面施加底漆，且任选将由此施加的底漆固化，

[0128] (d) 用本发明的水性涂料组合物至少部分涂覆金属表面 (其根据步骤 (c) 涂覆有所述底漆) 以施加面漆，

[0129] (e) 固化根据步骤 (d) 施加的面漆。

[0130] 上文就本发明水性涂料组合物所述的所有优选实施方案也为就本发明的该水性涂料组合物用于优选在卷材涂覆方法中以面漆形式至少部分涂覆至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面或者用于至少部分涂覆至少一种金属基材表面 (更特别地在这些方法各自的步骤 (d) 中) 的用途的优选实施方案。

[0131] 本发明方法的步骤 (d) 在步骤 (c) 和 (e) 之间进行。

[0132] 任选的步骤 (a) 和/或 (b) 和步骤 (c) 在步骤 (d) 之前进行。步骤 (e) 在步骤 (d) 之后进行。

[0133] 本发明方法的任选步骤 (a) 中的清洁优选包括将基材如金属带的金属表面脱脂。在该清洁期间，可通过清洁浴移除在储存期间粘附的污物，或者移除临时的防腐蚀油。

[0134] 本发明方法的任选步骤 (b) 中的预处理涂层优选以 1-10 $\mu\text{m}$ ，更优选 1-5 $\mu\text{m}$  的干膜厚度施加。或者，所述预处理涂层还可具有 <1 $\mu\text{m}$ ，例如 <1 $\mu\text{m}$  至 5 $\mu\text{m}$  的干膜厚度。预处理涂层的施加优选在浸涂或喷涂方法中或通过辊涂进行。该涂层旨在提高耐腐蚀性，且还可用于改善随后涂层与金属表面的粘合性。已知的预处理浴包括例如含有 Cr (VI) 的那些、含有 Cr (III) 的那些，以及无铬浴，例如包含磷酸盐的那些。

[0135] 或者，步骤 (b) 还可使用包含如下的水性预处理组合物进行：至少一种含至少一个 Ti 原子和/或至少一个 Zr 原子的水溶性化合物，且包含至少一种含至少一个氟原子的水溶性化合物作为氟离子源；或者使用包含如下的水性预处理组合物进行：可通过使至少一种含至少一个 Ti 原子和/或至少一个 Zr 原子的水溶性化合物与至少一种含至少一个氟原子且作为氟离子源的水溶性化合物反应而获得的水溶性化合物。此处，所述至少一个 Ti 原子和/或所述至少一个 Zr 原子优选具有 +4 氧化态。由于所述水性预处理组合物中存在所述组分，且优选还由于适当选择其比例，所述组合物优选包含氟配合物，例如六氟金属酸盐 (hexafluorometallate)，即更特别地六氟钛酸盐和/或至少一种六氟锆酸盐。所述预处理组合物中的元素 Ti 和/或 Zr 的总浓度优选不低于  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$ ，但不高于  $2.0 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$ 。该预处理组合物的制备及其在预处理的应用例如由 W02009/115504A1 已知。所述预处理组合物优选进一步包含铜离子，优选铜 (II) 离子，以及任选的一种或多种包含至少一种选自 Ca、Mg、Al、B、Zn、Mn、W 及其混合物的金属离子的水溶性和/或水分散性化合物，优选至少一种硅铝酸盐，且在这种情况下，更特别地为具有至少 1:3 的 Al:Si 原子的原子比的那些。该预处理组合物的制备及其在预处理中的应用同样由 W02009/115504A1 已知。所述硅铝酸盐优选呈纳米颗粒形式，其具有可通过动态光散射测得为 1-100nm 的平均粒度。此处，可通过动态光散射测得为 1-100nm 的该纳米颗粒的平均粒度根据 DIN ISO13321 (日期：2004 年 10 月 1 日) 测定。在步骤 (b) 之后，金属表面优选具有预处理涂层。或者，步骤 (b) 还可使用水性溶液-凝胶组合物进行。



[0136] 优选在本发明方法的步骤(c)中,将底漆(即底漆层)以5-45 $\mu\text{m}$ ,更优选2-35 $\mu\text{m}$ ,更特别地2-25 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度施加。该涂层通常以辊涂方法施加。该类底漆例如由W02006/079628A1已知。

[0137] 在本发明方法的步骤(d)中,使用本发明的水性涂料组合物将面漆优选以至多30 $\mu\text{m}$ ,更特别地至多25 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度,例如10-27 $\mu\text{m}$ 或10-25 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度至少部分施加至根据步骤(c)涂覆有底漆的金属基材表面。本发明的涂料组合物作为面漆优选以10-25 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ 至<28 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ 至<27 $\mu\text{m}$ ,更特别地10-25 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度施加。特别优选地,本发明的涂料组合物作为面漆以10-25 $\mu\text{m}$ 或10-20 $\mu\text{m}$ ,非常优选12-25 $\mu\text{m}$ ,更特别地15-25 $\mu\text{m}$ 的干膜厚度施加。干膜厚度通过下文所述的方法测定。该涂层通常以辊涂方法施加。

[0138] 步骤(e)中的固化优选在高于室温,即高于18-23 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,更优选在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ,甚至更优选 $\geq 110^{\circ}\text{C}$ ,非常优选 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ,尤其优选 $\geq 170^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。特别有利的是在100-250 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选150-250 $^{\circ}\text{C}$ ,非常优选200-250 $^{\circ}\text{C}$ 下固化。固化优选进行30-60秒的时间。

[0139] 本发明的方法优选为连续方法。

[0140] 本发明的方法优选为卷材涂覆方法,其对本领域技术人员而言例如由W02006/079628A1已知。

[0141] 所用的基材可为具有至少一个金属表面的任何制品,更特别地金属带。

[0142] 就本发明而言,术语“金属带”优选不仅是指完全由至少一种金属组成的带,而且是指仅涂覆有至少一种金属(即,具有至少一个金属表面)且自身由不同类型的材料如聚合物或复合材料组成的带。就本发明而言,“带”优选为具有至少一个金属表面的片状构件,更优选选自片、箔和板。术语“金属”优选还涵盖合金。在一个优选实施方案中,本发明意义上的“金属带”完全由金属和/或合金组成。所述金属或合金优选为通常用作建筑的金属材料且需要保护以防腐蚀的非贵金属或合金。

[0143] 本领域技术人员已知的所有常规金属带均可通过本发明的方法涂覆。用于制备本发明金属带的金属优选选自铁、钢、锌、锌合金、铝和铝合金。所述金属可任选镀锌,例如镀锌铁或镀锌钢,例如电镀锌钢或热浸镀锌钢。锌合金或铝合金及其用于涂覆钢的用途是本领域技术人员所已知的。本领域技术人员根据所需的最终用途选择合金化成分的特性和量。锌合金的典型成分更特别地包括Al、Pb、Si、Mg、Sn、Cu或Cd。铝合金的典型成分更特别地包括Mg、Mn、Si、Zn、Cr、Zr、Cu或Ti。术语“锌合金”还旨在涵盖其中Al和Zn以大致等量存在的Al/Zn合金,以及其中以基于合金总重量为0.1-10重量%的量存在Mg的Zn/Mg合金。涂覆有这些类型的合金的钢可商购获得。所述钢自身包含本领域技术人员已知的常规合金化组分。

[0144] 在本发明的卷材涂覆方法中,在其涂覆期间,将厚度优选为0.2-2mm且宽度为至多2m的金属带以至多200m/分钟的速率传输通过卷材涂覆线。

[0145] 其中可实施本发明方法的典型装置包括供料站、带储存所、其中可实施任选的清洁且可施加任选的预处理涂层的清洁和预处理区域、用于施加底漆的第一涂覆站连同干燥烘箱和下游冷却区域、用于施加面漆的第二涂覆站连同干燥烘箱、层压站和冷却区域,和带储存所以及卷绕机(2道涂覆线)。与此相反,在1道涂覆线的情况下,在组合的清洁、预处理和涂覆区域以及干燥烘箱和下游冷却区域中实施任选的清洁以及施加预处理底漆。此后为用于施加面漆的涂覆站,以及干燥烘箱、层压站和冷却区域,以及带储存所和卷绕机。

[0146] 面漆

[0147] 此外,本发明提供了一种面漆,其可通过用本发明的水性涂料组合物至少部分涂覆的至少一种涂覆有至少一种底漆的金属基材表面而获得,和/或其可通过本发明的方法获得,更特别地在实施步骤(d)且任选在根据步骤(e)固化之后。

[0148] 将该面漆施加至涂覆有至少一种底漆的至少一种金属基材表面上。该方法优选为卷材涂覆方法,即用于涂覆带的方法。

[0149] 至少部分涂覆的基材

[0150] 此外,本发明涉及一种可通过本发明方法获得的至少部分涂覆的基材,例如相应的至少部分涂覆的金属带。

[0151] 此外,本发明提供了一种由至少一种该类涂覆基材,例如涂覆的金属带制成的组件,优选金属组件。该类组件可例如为机动车辆如汽车、卡车、摩托车和公共汽车的车身或其零件,以及家用电器产品的组件或仪表外壳、立面覆层、天花板或窗户型材领域的组件。

[0152] 测定方法

[0153] 1. 羟基值的测定

[0154] 测定羟基值的方法基于DIN 53240-2(日期:2007年11月)。羟基值的测定用来确定化合物中的羟基量。此时,使羟基值待测定的化合物的样品与乙酸酐在作为催化剂的4-二甲氨基吡啶(DMAP)存在下反应,使所述化合物的羟基乙酰化。对每个羟基而言,形成一分子的乙酸。过量乙酸酐的随后水解得到两分子的乙酸。通过滴定测量由实测的主值与平行运行的空白值之差确定乙酸的消耗。

[0155] 使用分析天平将样品以0.1mg的精度称量至150mL玻璃烧杯中,随后将样品容器安装磁力搅拌棒,并置于安装有换样器和用于各试剂和溶剂的计量站的自动滴定仪(集成有Karl-Fischer滴定架的Metrohm Titrando 835,获自Metrohm)的换样器中。在称量样品后,在自动滴定仪上启动处理顺序。以完全自动的方式以下文所给的顺序实施下列操作:

[0156] -在所有样品容器中添加25mL THF和25mL催化剂,

[0157] -取决于溶解度,将样品搅拌5-15分钟,

[0158] -在所有样品容器中添加10mL乙酰化试剂,

[0159] -等待13分钟,搅拌15秒,进一步等待13分钟,

[0160] -在所有样品容器中以4:1(体积%)的比例添加20mL水解试剂(N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和去离子水(DI水),

[0161] -等待7分钟,搅拌15秒(总计3次),

[0162] -用0.5mol/L KOH甲醇溶液滴定。

[0163] 终点识别以电位测定的方式实施。此处所用的电极系统为由铂滴定电极(titrode)和参比电极(处于甲醇中的银/含氯化锂的氯化银)组成的电极系统。

[0164] 所述乙酰化试剂通过在1000mL量瓶中加入500mL DMF,添加117mL乙酸酐且用DMF补足至1000mL刻度而制备。

[0165] 所述催化剂通过将25g 4-二甲氨基吡啶(DMAP)溶于2.5L DMF中而制备。

[0166] 以mg KOH/g计的羟基值(OH值)根据下式计算:

$$[0167] \text{OH 值} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \cdot 56.1}{m} + \text{AN}$$

[0168] V1=主测试中消耗的KOH(主值),以mL计,

[0169] V2=空白测试中的KOH消耗(空白值),以mL计,

[0170] c=氢氧化钾溶液的浓度,以mol/L计,

[0171] m=初始质量,以g计,

[0172] AN=酸值,以mg KOH/g样品计。

[0173] 2. 数均分子量和重均分子量的测定

[0174] 数均分子量( $M_n$ )通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。该测定方法基于DIN55672-1(日期:2007年8月)。该方法不仅可用于测定数均分子量,而且可用于测定重均分子量( $M_w$ )和多分散性(重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )之比)。

[0175] 使用分析天平将5mg样品(基于固体分)溶于1.5mL流动相中。所用的流动相为包含1mol/L乙酸的四氢呋喃。将所述样品溶液进一步与2 $\mu$ l乙苯/mL溶液混合。通过离心或过滤移除可存在的所有不溶物,例如颜料。

[0176] 数均分子量( $M_n$ )相对于不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯标样(PMMA标样)测定。此处,在开始各次测定之前,实施标定。这通过注入PMMA标样(各自在流动相(额外包含2 $\mu$ l乙苯/mL)的浓度为0.1mg/mL)而进行。标定曲线(5次多项式)通过测定分析系列的各PMMA标样的相应保留时间而由不同分子量的PMMA标样构建。

[0177] 所用的仪器为整装系统,其包括GPC柱、Agilent 1100泵、自动取样器和RI检测器。所用的柱为柱组PSS 10e3/10e5/10e6(300mm $\times$ mm;粒度5 $\mu$ m)。

[0178] 此时,使用下列设定值:

**注入体积: 100 $\mu$ l**

**温度: 35 $^{\circ}$ C**

[0179]

**流动速率: 1.0mL/分钟**

**运行时间: 40分钟**

[0180] 评价使用PSS分析软件进行。使用浓度敏感的检测器,更特别地差示折光计根据逐渐减小的线圈尺寸(coil size)测量从分离柱中洗脱的分子浓度。然后使用获得的样品色谱以及事先对该系统测定的标定曲线来计算相对摩尔质量分布、数均分子量( $M_n$ )、重均分子量( $M_w$ )和多分散性系数 $M_w/M_n$ 。对各样品单独规定分析的限度。 $M_n$ 和 $M_w$ 的计算值为“相当的PMMA分子量”。聚合物的绝对分子量可能偏离这些值。

[0181] 3. 基于DIN EN 13523-11(日期:2011年9月)的MEK测试

[0182] MEK测试用来测定涂膜的耐有机溶剂性(摩擦测试)。

[0183] 用橡胶带将一块棉敷布(获自 **Römer** Apotheke Rheinberg, 产品编号1225221)固定至MEK锤的头部,然后用作为溶剂的MEK(甲基乙基酮)浸泡。锤重为1200g,且具有2.5cm<sup>2</sup>的放置面积。所述锤同样充有溶剂,其连续地流入棉敷布中。这确保了在整个测试期间,所述敷布是浸湿的。用敷布来回摩擦金属测试板一次(=1DR,一次双摩擦),该板例如为实施例中所用的金属测试板TB1和TV1之一。此处,测试距离为9.5cm。此处,在1秒内实施1DR。在该程序期间,不在锤上施加额外的力。不评价在金属测试板边缘处折返的顶点和端点。对将金属测试板上的整个涂膜侵蚀至基材所需的DR进行计数,报告该值。如果在至多

300DR的时间之前未实现侵蚀,则在至多300DR之后结束测试。

#### [0184] 4. 耐腐蚀性的测定

[0185] 通过在中性盐喷雾测试(基于DIN EN 13523-8(日期:2010年7月))中测定边缘腐蚀和刮擦腐蚀而确定涂层的耐腐蚀性。

[0186] 用TESA膜(编号4204)带粘在涂覆有涂膜的金属测试板,例如实施例中所用金属测试板TB1或TV1之一的背面以及顶部和底部边缘,由此进行保护以免腐蚀。将金属测试带的长边缘从上至下(右手边缘)新割一次,且从下至上(右手边缘)新割一次。与DIN EN 13523-8不同的是所述板不变形。在所述板的中央,使用划针(van Laar)将涂膜破坏约11cm的长度,该破坏标记必须距离边缘至少2cm。此后,使用获自Liebisch的SL 2000腐蚀测试仪进行中性盐喷雾测试。在这种情况下,侵蚀介质为具有50-60g/L质量浓度的NaCl水溶液,将其连续喷雾至板上。测试温度为35°C(+2°C)。在将所研究的板在每种情况下在测试室中保持360小时或1008小时之后,将各板用水漂洗,且在储存2-5小时之后,用刀片刮擦。现在通过测量确定下层膜蠕变/腐蚀的程度。为此,将内部制备的模板置于边缘上,并在10个标记位置各自处测量。然后将模板偏转0.5cm,并测量另外10个点。随后形成平均值。然后使用相同的方法来测量划痕,此处必须确保模板以使得0线(模板上的标记为0mm值的线)位于划痕上的方式施加,随后分别从划痕的右方至左方测量10个位置。此时,再次在偏转0.5cm后重复测量。为了获得平均值,将通过测量获得的值的总和除以40。测量区域用作下层膜腐蚀蠕变的对比标准。

#### [0187] 5. 根据DIN EN 13523-7(日期:2012年10月)测定涂层的弯曲性/开裂(T-弯曲)和粘合(带)

[0188] 在20°C下,在弯曲载荷下使用该测试方法来确定涂覆有涂料物质的基材的弯曲性或开裂(T-弯曲)和粘合(带)。

[0189] 将所研究的涂覆金属测试板—例如实施例中所用的金属测试板TB1或TV1—切割成3-5cm宽的带,并以涂覆侧朝外的方式预弯曲135°,从而使得弯曲凸出部(shoulder)位于滚压方向(即,与膜拉伸方向相对)。在将边缘弯曲至135°之后,插入规定数量的金属测试板,各测试板在用老虎钳将该测试板挤压之前具有相同的厚度。变形程度以T值表示。此处,符号如下:

[0190] 0T:不存在作为中间层的金属板

[0191] 0.5T:存在1块金属板作为中间层

[0192] 1.0T:存在2块金属板作为中间层

[0193] 1.5T:存在3块金属板作为中间层

[0194] 2.0T:存在4块金属板作为中间层

[0195] 2.5T:存在5块金属板作为中间层

[0196] 3.0T:存在6块金属板作为中间层

[0197] 改变弯曲半径,直至发现在10倍放大的放大镜下在弯曲凸出部上的涂层中不再可见到裂纹时的最小弯曲。然后将所得值记为T弯曲。

[0198] 然后使用手指或细棒将TESA膜(编号4104)带的带在该弯曲凸出部上紧密摩擦,并突然剥离。将该带粘合至纸板上(在白色涂料体系的情况下为黑色的,或者在深色涂料体系的情况下为白色的),并用放大镜在100W灯下研究残余的涂料物质。改变弯曲半径,直至发

现在10倍放大的放大镜下在TESA带印痕上不再可见到任何涂料物质残留物时的最小弯曲。然后根据带记录该值。

[0199] 6. 根据DIN EN ISO 2808 (方法6B) (日期:2007年5月) 测定干膜厚度

[0200] 首先用深色或黑色Edding标记笔标记至少涂覆有该涂料物质的基材(例如金属测试板TB1或TV1之一)的涂覆表面,然后在标记位置处用刀具以倾斜角呈V形刻入基材(由刻针所定义)。通过使用构建在获自Byk Gardner且具有3419刀具(1分度线=1 $\mu$ m)PIG膜厚测定仪中的标度(显微镜),可读取各涂层的膜厚。对>2 $\mu$ m的膜厚,读数误差为 $\pm 10\%$ 。

[0201] 7. 爆孔的测定

[0202] 该测试方法用来测定爆孔和评价用至少一种涂料物质涂覆的基材(例如金属测试板TB1或TV1之一)上的流动缺陷。其测定当膜表面上可见爆孔时的干膜厚度。所述干膜厚度根据上文第6节中所述的方法测定。在测试中,用涂料组合物涂覆基材,例如OE HDG 5镀锌钢板,且在所需的烘烤条件下烘烤。在根据第6节所述的方法测定干膜厚度后,观察所研究的涂覆基材(例如金属测试板TB1或TV1之一)以确定在高于其下相应涂层表面显示出爆孔痕迹时的膜厚。该干膜厚度报告为爆孔极限。

[0203] 8. 酸值的测定

[0204] 酸值根据DIN EN ISO 2114 (日期:2002年6月) 使用“方法A”。所报告的酸值对应于该DIN标准中所规定的总酸值。

[0205] 9. 非挥发分的测定

[0206] 水分散体(P)或者例如所述涂料组合物的非挥发分,即固含量(固体分)根据DIN EN ISO 3251 (日期:2008年6月) 测定。测试时间在130 $^{\circ}$ C的温度下为60分钟。

[0207] 10. 根据DIN EN 13523-2 (日期:2012年10月) 在60 $^{\circ}$ 角度下测量光泽

[0208] 在60 $^{\circ}$ 下的光泽测量用来测定涂覆区域的表面光泽。测定使用获自BYK的MICRO TRI-GLOSS光泽计进行。在各次测量之前,将所述仪器用安装的标定标准标定。对测试而言,在所述仪器上选择60 $^{\circ}$ 的角度设定值。通过将所述仪器以平面方式置于表面上且读取测量值而在纵向(膜拉伸方向或施加方向)上实施5次测量。由5个测量值计算平均值,并标注在测试记录中。评价通过确定0-100的光泽值(GU)而进行。

[0209] 11. 根据DIN EN ISO 4892-3 (日期:2011年3月) 的UVCON测试程序

[0210] 该测试方法是用来测试涂料物质的光 and 气候牢度的加速老化方法,其中使用8个荧光灯(UVA 340)来模拟室外老化的曝晒。使用光/暗循环和干/湿阶段来模拟气候条件。

[0211] 将试样暴露于循环,所述循环各自为在(60 $\pm 3$ ) $^{\circ}$ C的黑板温度下干燥UV照射4小时,随后为在(40 $\pm 3$ ) $^{\circ}$ C黑板温度下无照射水冷凝4小时(仅一个循环包括8小时的暴露)。

[0212] 对测试的所有板而言,在所规定的循环之前和之后,如第10节所述测定60 $^{\circ}$ 光泽。通过该措施,可测定所规定的循环之后光泽的下降百分比。UVCON测试可在例如1008小时的总时间内进行。作为一个目的,存在如下UV类别:其中定义了固定时间后光泽的最大容许降低和色调差。与所述DIN不同的是,在暴露后不再测定色调。

[0213] 下文的本发明实施例和对比实施例用于阐述本发明,而不应解释为对其进行限制。

[0214] 1. 制备包含聚合物树脂(P1)和(P2)的本发明水分散体

[0215] 1.1 制备聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体

[0216] 在具有搅拌器、回流冷凝器和2个进料容器的5L反应釜中,将353.5g数均分子量( $M_n$ )为630g/mol且基于己二酸、马来酸酐、1,6-己二醇和乙基丁基丙烷-1,3-二醇(摩尔比0.9:0.1:0.5:1)的聚酯、39.4g新戊二醇、18.0g三羟甲基丙烷单烯丙基醚、0.45g二月桂酸二丁基锡和330g甲基异丁基酮(MIBK)的混合物与289.5g异佛尔酮二异氰酸酯混合。随后,将反应混合物在氮气气氛下加热至105°C的温度。在2.2重量%的NCO含量下,将69.6g三羟甲基丙烷(TMP)添加至反应混合物中。在<0.05重量%的残余NCO含量下,添加150.2g甲基异丁基酮(MIBK)。随后,在105°C的温度下,经3小时的时间向反应混合物中添加417.4g丙烯酸正丁酯、217.4g甲基丙烯酸甲酯、75.9g甲基丙烯酸3-羟基丙酯和1059.4g丙烯酸的混合物。同时,经3.5小时的时间计量添加179.9g 11.7%浓度的过乙基己酸叔丁酯于甲基异丁基酮中的溶液。这得到作为聚合物树脂(P1)的聚氨酯-(甲基)丙烯酸系共聚物的溶剂基分散体,其具有基于该分散体总重量为69%的固含量。聚合物树脂(P1)具有 $31 \pm 1$ mg KOH/g(P1)的酸值。

[0217] 1.2制备聚合物树脂(P2)

[0218] 使用聚酯作为聚合物树脂(P2)。该聚酯通过将下文所述的组分在搅拌下使用溶解器以所述顺序组合而制备:新戊二醇羟基新戊酸酯(HPN)(9.86g)、新戊二醇(14.80g)、三羟甲基丙烷(5.12g)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)(17.17g)、己二酸(13.92g)、间苯二甲酸(28.48g)和六氢邻苯二甲酸酐(10.66g)。将所用的组分引入反应器中,将所得的混合物加热至230-250°C,并在搅拌下在该过程中熔融。合适的话,通过蒸馏移除所形成的反应水。这得到作为聚合物树脂(P2)的聚酯,其具有100重量%的固含量。聚合物树脂(P2)具有33-43mg KOH/g(P2)的OH值和13-16mg KOH/g(P2)的酸值。所述聚酯还具有2900-3300g/mol的数均分子量( $M_n$ )和16000-21000g/mol的重均分子量( $M_w$ ),在每种情况下通过上文所述的测定方法测定。

[0219] 1.3由(P1)和(P2)制备水分散体(P)

[0220] 将33重量份如第1.1节所述获得的具有69重量%固含量的聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体加入反应器中,并加热至100°C的温度。首先使23重量份如第1.1节所述的具有100重量%固含量的聚合物树脂(P2)熔融,且以该熔融状态在100°C下缓慢添加至聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体中,从而获得聚合物树脂(P1)和(P2)的1:1混合物,在每种情况下基于聚合物树脂的固含量。将所得混合物均化并冷却至80°C。在该温度下,向所述混合物中添加2重量份二甲基乙醇胺(DMEA)。此后,重复均化,然后将所得混合物加热至90°C。在该时间点且在该温度下,在搅拌下添加42重量份去离子水。随后,在减压下移除有机溶剂,尤其是所存在的MIBK。随后,添加去离子水,从而将所得的包含(P1)和(P2)的本发明水分散体(P)中的固含量设定为45-50重量%,基于所述水分散体的总重量。

[0221] 1.4制备另外的聚合物树脂(P2)

[0222] 使用聚酯作为另外的聚合物树脂(P2)。该聚酯通过将下文所述的组分在搅拌下使用溶解器以所述顺序组合而制备:乙二醇(8.35g)、三羟甲基丙烷(1.97g)、新戊二醇(27.66g)、间苯二甲酸(33.79g)、己二酸(5.31g)和六氢邻苯二甲酸酐(22.78g)。使用**Fastcat®** 4100(0.13g)作为催化剂。此时,将所用的组分引入反应器中,将所得混合物加热至230-250°C,并在该过程中在搅拌下熔融。适当时,通过蒸馏移除形成的反应水。这得到了作为另外的聚合物树脂(P2)的聚酯,其固含量为100重量%。所述聚酯具有羟基和<25mg

KOH/g 聚酯的酸值。

[0223] 1.5由(P1)和(P2)制备另外的本发明水分散体(P)

[0224] 首先将33重量份如1.1节所述获得的具有69重量%固含量的聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体加入反应器中并加热至100°C的温度。首先使23重量份如1.4节所述的具有100重量%固含量的聚合物树脂(P2)熔融,且以该熔融状态在100°C下缓慢添加至聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体中,从而获得聚合物树脂(P1)和(P2)的1:1混合物,在每种情况下基于聚合物树脂的固含量。将所得混合物均化并冷却至80°C。在该温度下,向所述混合物中添加2重量份二甲基乙醇胺(DMEA)。此后,重复均化,然后将所得混合物加热至90°C。在该时间点且在该温度下,在搅拌下添加42重量份去离子水。随后,在减压下移除有机溶剂,尤其是所存在的MIBK。随后,添加去离子水,从而将所得的包含(P1)和(P2)的本发明水分散体(P)的固含量设定为45-50重量%,基于所述水分散体的总重量。得到的水分散体(P)是稳定的均匀分散体,没有沉淀物。所述分散体中所含的颗粒的平均粒径为150-250nm(这是基于样品体积的平均粒径(D<sub>50</sub>中值),借助获自英国Malvern Instruments Ltd的Mastersizer 2000仪器通过在乙醇中激光衍射测定)。

[0225] 1.6由(P1)和(P2)制备非本发明的水分散体(P)(对比分散体V)

[0226] 将如1.1节所述的聚合物树脂(P1)的溶剂基分散体与去离子水混合,并在减压下移除其中所含的有机溶剂。随后,加入去离子水以将所得聚合物树脂(P1)水分散体的固含量设定为44重量%,基于水分散体的总重量。首先将52.3重量份的具有44重量%固含量的该聚合物树脂(P1)水分散体加入反应器中并加热至80°C的温度。将23重量份如1.4节所述的具有100重量%固含量的另外的聚合物树脂(P2)以粒料形式添加至聚合物树脂(P1)的水分散体中,从而得到1:1的聚合物树脂(P1)和(P2)的混合物,在每种情况下基于聚合物树脂的固含量。在该温度和搅拌下,向所述混合物中添加2重量份二甲基乙醇胺(DMEA)。然后搅拌,然后将所得混合物加热至90°C。然后加入42重量份去离子水以将所得的包含(P1)和(P2)的对比水分散体的固含量设定为44-50重量%,基于水分散体的总重量。得到的对比水分散体是不均匀的,并且观察到显著沉淀物的外观。该分散体中所含的颗粒具有>1μm的平均粒径。因此,未通过至少包括步骤(1)、(2)、(3)和(4)的制备本发明水分散体的方法制得的对比分散体在其性质方面显著不同于如1.5节所述的本发明水分散体(P)。

[0227] 2.制备本发明的水性涂料组合物和对比涂料组合物

[0228] 2.1制备示例性的本发明水性涂料组合物B1,其包含第1.3节中所述的本发明水分散体(P)作为基料组分。

[0229] 在搅拌和混合下借助溶解器通过将表1所示的组分(条目1-7)以该顺序组合而制备B1。该水分散体(P)在每种情况下对应于第1.3节所述的分散体(P)。

[0230] 表1:



[0231]

条目	组分	B1中的各组分的比例(重量%), 在每种情况下基于涂料组合物B1的总重量
1	水分散体(P)	25.00重量%
2	润湿和分散剂	7.92重量%
3	消泡剂	0.42重量%
4	颜料	31.67重量%
5	水分散体(P)	28.65重量%
6	交联剂	6.13重量%
7	消泡剂	0.21重量%

[0232] 所用的润湿和分散剂为市售产品**Disperbyk®** 190,所用的消泡剂为市售产品**Byk®** 033(固含量>97重量%)。使用TiO<sub>2</sub>作为颜料。所用的交联剂为甲基化的蜜胺-甲醛,其由BASF以商品名**Luwipal®** 066LF商购获得。

[0233] 将表1中的条目1-7的用于制备水性涂料组合物B1的组分在溶解器彼此混合,然后在珠磨机中分散,直至达到75Wh/kg的输入能量。

[0234] 2.2作为对比涂料组合物V1,使用获自**POLYCERAM®**Plus P的市售面漆组合物**POLYCERAM®**Plus P。这不是水性涂料组合物,而是常规的溶剂基涂料组合物,其包含下表2中所列的下列组分:

[0235] 表2:

[0236]

组分	V1中的各组分的比例(重量%), 在每种情况下基于涂料组合物V1的总重量
作为基料组分的聚酯	26.06重量%
添加剂(消泡剂、蜡、流动调节助剂)	2.28重量%
蜜胺-和尿素-基的交联剂	7.56重量%
无机固体(颜料、增量剂、盐)	26.77重量%
消泡剂	0.15重量%
有机溶剂(醇、链烷烃、醛、芳族化	36.69重量%

[0237]

合物、烷基胺和乙酸烷基酯)	
去离子水	0.49重量%

[0238] 用作基料组分的聚酯是不同聚酯的混合物,其中这些聚酯中的至少一种为聚酯(P2)。V1不含聚合物树脂(P1)。



[0239] 3. 制备涂覆有本发明水性涂料组合物B1或对比涂料组合物V1的基材

[0240] 使用获自Chemetal1的市售**Gardoclean®** S5160产品对获自Chemetal1的OE HDG 5镀锌钢板(厚度0.81mm;面积:10.5cm • 30cm)进行碱清洁,随后用获自Henkel的市售**Granodine®** 1455T产品预处理。随后,使用市售底漆(获自BASF的**Coiltec®** Universal P CF)将底漆施加至以此方式清洁和预处理的金属板,随后在抽屉式烘箱中在208°C的基材温度下干燥49秒的时间。所述底漆具有5μm的干膜厚度。所述经清洁、预处理和如上所述赋予底漆的镀锌钢板在下文中称为板T。随后使用涂覆棒将制得的涂料组合物B1或V1在每种情况下作为面漆施加至由此涂覆的板T上,然后在示例性卷材涂覆条件下固化,即在243°C的基材温度下在抽屉式烘箱中固化63秒的时间。所得面漆的干膜厚度在每种情况下为20μm。获得板TB1和TV1。

[0241] 用于研究实施例TB1和TV1的许多性能测试的结果列在下表3中。此处,各参数通过上文所述的方法测定。

[0242] 表3:

[0243]

	涂覆有作为面漆的 B1的金属板TB1	涂覆有作为面漆的 V1的金属板TV1
<b>爆孔</b>	<b>无</b>	<b>无</b>
<b>T-弯曲</b>	<b>3.0</b>	<b>2.5</b>
<b>带</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>
<b>MEK</b>	<b>&gt;300</b>	<b>&gt;300</b>
<b>60°下的光泽, 在1008小时的 UVCON测试后测定</b>	<b>70.3</b>	<b>-*</b>
<b>在360小时中性盐喷雾测试后的刮 擦腐蚀[mm]</b>	<b>1.1</b>	<b>0.5</b>
<b>在1008小时中性盐喷雾测试后的刮 擦腐蚀[mm]</b>	<b>2.1</b>	<b>2.0</b>
<b>在360小时中性盐喷雾测试后的边 缘腐蚀[mm]</b>	<b>1.6</b>	<b>1.9</b>

[0244]

<b>在1008小时中性盐喷雾测试后的边 缘腐蚀[mm]</b>	<b>5.5</b>	<b>5.1</b>
--------------------------------------	------------	------------

[0245] \*=未测定

[0246] 从表3中的结果可以看出,特别是在使用本发明的涂料组合物B1作为基材T的面漆时,可防止出现表面缺陷如爆孔痕迹。尽管对对比组合物V1也观察到该现象,然而其中仅通过在该组合物中存在高比例的就环境原因而言是不希望的较不挥发的有机溶剂实现。