



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108368246 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201680073300.X

(22)申请日 2016.12.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108368246 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(30)优先权数据
15200451.1 2015.12.16 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/080002 2016.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/102484 DE 2017.06.22

(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 B·施泰因梅茨 P·霍夫曼
H·罗伊特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 刘娜 刘金辉

(51)Int.Cl.
C08G 63/672(2006.01)
C09D 167/02(2006.01)

审查员 姜海燕

权利要求书2页 说明书20页

(54)发明名称

羧基官能的聚醚基反应产物和包含所述反应产物的水性底涂料

(57)摘要

本发明涉及一种包含聚醚基反应产物的着色水性底涂料,所述反应产物可通过如下组分的反应制备:(a)至少一种羧基官能的组分,其可通过至少一种二羟基羧酸(a1)与至少一种二羧酸(a2)和/或二羧酸(a2)的酸酐的酯化反应制备,其中组分(a1)和(a2)以0.5/3.0-1.7/1.8的摩尔比使用,与(b)至少一种结构通式(I)的聚醚:其中R为C₃-C₆亚烷基且因此选择n使得所述聚醚(b)具有500-5000g/mol的数均分子量,其中组分(a)和(b)以0.7/2.3-1.6/1.7的摩尔比用于反应,且所得反应产物具有10-50mg KOH/g的酸值。



1. 一种包含聚醚基反应产物的着色水性底涂料, 所述反应产物可通过如下组分的反应制备:

(a) 至少一种羧基官能的组分, 其可通过至少一种二羟基羧酸 (a1) 与至少一种二羧酸 (a2) 和/或二羧酸 (a2) 的酸酐的酯化反应制备, 其中组分 (a1) 和 (a2) 以 0.5/3.0-1.7/1.8 的摩尔比使用, 与

(b) 至少一种结构通式 (I) 的聚醚:



其中

R 为 C₃-C₆ 亚烷基且因此选择 n 使得所述聚醚 (b) 具有 500-5000g/mol 的数均分子量, 组分 (a) 和 (b) 以 0.7/2.3-1.6/1.7 的摩尔比用于反应, 且所得反应产物具有 5-50mg KOH/g 的酸值。

2. 根据权利要求 1 的底涂料, 其中聚醚 (b) 具有 650-4000g/mol 的数均分子量。

3. 根据权利要求 1 的底涂料, 其中结构通式 (I) 中的基团 R 包括四亚甲基。

4. 根据权利要求 2 的底涂料, 其中结构通式 (I) 中的基团 R 包括四亚甲基。

5. 根据权利要求 1 的底涂料, 其中组分 (a) 和 (b) 以 0.45/1-0.55/1 的摩尔比使用。

6. 根据权利要求 2 的底涂料, 其中组分 (a) 和 (b) 以 0.45/1-0.55/1 的摩尔比使用。

7. 根据权利要求 3 的底涂料, 其中组分 (a) 和 (b) 以 0.45/1-0.55/1 的摩尔比使用。

8. 根据权利要求 4 的底涂料, 其中组分 (a) 和 (b) 以 0.45/1-0.55/1 的摩尔比使用。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的底涂料, 其中聚醚基反应产物具有 1500-15 000g/mol 的数均分子量。

10. 根据权利要求 1-8 中任一项的底涂料, 其具有 10-35mg KOH/g 的酸值。

11. 根据权利要求 9 的底涂料, 其具有 10-35mg KOH/g 的酸值。

12. 根据权利要求 1-8 中任一项的着色水性底涂料, 其中所有聚醚基反应产物的重量百分数比例总和基于着色水性底涂料的总重量为 0.1-20 重量%。

13. 根据权利要求 11 的着色水性底涂料, 其中所有聚醚基反应产物的重量百分数比例总和基于着色水性底涂料的总重量为 0.1-20 重量%。

14. 根据权利要求 1-8 中任一项的着色水性底涂料, 其包含三聚氰胺树脂以及借助烯属不饱和单体接枝且进一步包含羟基的聚氨酯树脂。

15. 根据权利要求 13 的着色水性底涂料, 其包含三聚氰胺树脂以及借助烯属不饱和单体接枝且进一步包含羟基的聚氨酯树脂。

16. 根据权利要求 1-8 中任一项的着色水性底涂料, 其中二羧酸 (a2) 和/或二羧酸 (a2) 的酸酐选自具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸和/或脂族酸酐。

17. 根据权利要求 15 的着色水性底涂料, 其中二羧酸 (a2) 和/或二羧酸 (a2) 的酸酐选自具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸和/或脂族酸酐。

18. 一种聚醚基反应产物, 其可通过如下组分的反应制备:

(a) 至少一种羧基官能的组分, 其可通过至少一种二羟基羧酸 (a1) 与至少一种二羧酸 (a2) 和/或二羧酸 (a2) 的酸酐的酯化反应制备, 其中组分 (a1) 和 (a2) 以 0.5/3.0-1.7/1.8 的摩尔比使用, 与

(b) 至少一种结构通式 (I) 的聚醚：



其中

R为C₃-C₆亚烷基且因此选择n使得所述聚醚(b)具有500-5000g/mol的数均分子量，
组分(a)和(b)以0.7/2.3-1.6/1.7的摩尔比用于反应，且所得反应产物具有5-50mg
KOH/g的酸值。

19. 根据权利要求18的反应产物在着色水性底涂料中改进使用所述底涂料制备的油漆体系的抗石击性的用途。

20. 如下制备多涂层油漆体系的方法：

- (1) 将着色水性底涂料施涂于基底上，
- (2) 由阶段(1)中施涂的涂料形成聚合物膜，
- (3) 将透明涂料施涂于所得底涂层上，随后
- (4) 将底涂层与透明涂层一起固化，

其中在阶段(1)中使用根据权利要求1-17中任一项的着色水性底涂料。

21. 根据权利要求20的方法，其中来自阶段(1)的基底为涂覆有固化电涂层的金属基底且施涂于电涂层上的所有涂层联合固化。

22. 根据权利要求20的方法，其中来自阶段(1)的基底为金属或塑料基底。

23. 可通过根据权利要求20-22中任一项的方法制备的多涂层油漆体系。

羧基官能的聚醚基反应产物和包含所述反应产物的水性底涂料

[0001] 本发明涉及革新的羧基官能的聚醚基反应产物。它进一步涉及包含所述反应产物的水性底涂料以及所述反应产物在水性底涂料中的用途。它进一步涉及使用水性底涂料制备多涂层油漆体系的方法以及可借助所述方法制备的多涂层油漆体系。

现有技术

[0002] 存在制备多涂层色彩和/或效应油漆体系(也称为多涂层涂饰)的许多已知方法。现有技术(比较例如德国专利申请DE 199 48 004 A1,第17页第37行至第19页第22行,或者德国专利DE 100 43 405 C1,第3栏第[0018]段,和第8栏第[0052]段,第9栏第[0057]段,以及第6栏第[0039]段至第8栏第[0050]段)例如公开了以下方法,其涉及:

[0003] (1) 将着色水性底涂料施涂于基底上,

[0004] (2) 由阶段(1)中施涂的涂料形成聚合物膜,

[0005] (3) 将透明涂料施涂于所得底涂层上,随后

[0006] (4) 将底涂层与透明涂层一起固化。

[0007] 该方法例如广泛用于机动车的初始涂饰(OEM)以及安装在车辆中或车辆上的金属和塑料部件的上漆。当今对该类油漆体系(涂料)在应用中的技术质量的需求是巨大的。

[0008] 现有技术持续存在且尚未完全令人满意解决的问题是所制备多涂层体系的力阻,特别是就抗石击效果而言。

[0009] 就此而言特别重要的底涂料和由其制备的涂层的质量尤其由底涂料中存在的基料和添加剂—例如特定反应产物决定。

[0010] 另一因素为当今基于有机溶剂的涂料组合物替代为水性涂料组合物变得愈发重要,以满足就环境相容性而言提高的要求。

[0011] 问题

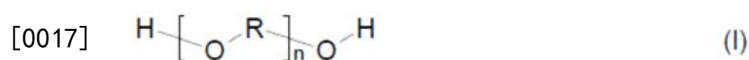
[0012] 本发明要解决的问题由此为提供可用于制备不再具有现有技术的上述缺点的涂料的反应产物。更特别地,提供新型反应产物及其在水性底涂料中的用途,应创造提供展示出突出的粘附质量和非常好的抗石击性且同时可通过严格使用水性底涂料以生态环境友好方式制备的涂料的机会。

[0013] 方案

[0014] 所述问题已通过包含羧酸官能的聚醚基反应产物的着色水性底涂料而解决,所述反应产物可通过如下组分的反应制备:

[0015] (a) 至少一种羧基官能的组分,其可通过至少一种二羟基羧酸(a1)与至少一种二羧酸(a2)和/或二羧酸(a2)的酸酐的酯化反应制备,其中组分(a1)和(a2)以0.5/3.0–1.7/1.8的摩尔比使用,与

[0016] (b) 至少一种结构通式(I)的聚醚:



[0018] 其中

[0019] R为C₃-C₆亚烷基且因此选择n使得所述聚醚(b)具有500-5000g/mol的数均分子量,
[0020] 组分(a)和(b)以0.7/2.3-1.6/1.7的摩尔比用于反应,且所得反应产物具有5-50mg KOH/g的酸值。

[0021] 选择n使得所述聚醚具有500-5000g/mol的数均分子量的条件可阐述如下:如果例如R为四亚甲基且数均分子量为1000g/mol,则n平均为13-14。从所给指示来看,熟练技术人员熟知如何得到或选择相应反应产物。除此之外,下文说明书,特别是实施例进一步提供额外信息。参数n由此应理解为统计平均值,正如数均分子量那样。

[0022] 新型底涂料在下文也称为本发明底涂料。本发明底涂料的优选实施方案由下文说明书以及所附权利要求书明了。

[0023] 本发明同样提供反应产物本身以及所述反应产物在水性底涂料中改进抗石击性的用途。本发明尤其涉及一种在基底上制备多涂层油漆体系的方法以及一种通过所述方法制备的多涂层体系。

[0024] 通过使用本发明反应产物获得底涂料,其用于涂料,尤其是多涂层油漆体系制备的上下文中,导致非常好的抗石击性。本发明反应产物以及本发明底涂料可用于初始涂饰领域,特别是用于机动车工业领域,和用于机动车修饰领域。

[0025] 组分(a)

[0026] 本发明反应产物可使用至少一种特定羧基官能的组分(a)制备。羧基官能的组分(a)可通过至少一种二羟基羧酸(a1)与至少一种二羧酸(a2)和/或二羧酸(a2)的酸酐的酯化反应制备。如果在下文仅描述二羧酸(a2),出于更容易理解的原因,视为还包括二羧酸的任选酸酐。这里,组分(a1)和(a2)以0.5/3.0-1.7/1.8,优选0.8/2.2-1.6/1.8,更优选0.9/2.1-1.5/1.8的摩尔比使用。因此,二羧酸(a2)相对于二羟基羧酸(a1)以摩尔过量使用。这又与组分(a)为羧基官能的这一事实同义。

[0027] 如果例如1摩尔当量二羟基羧酸与2摩尔当量二羧酸反应,则在本身试验误差范围内(其例如可以两个二羟基羧酸分子之间的缩合反应形式表示)的平均结果为A-B-A形式的嵌段状产物,其中A表示反应的二羧酸且B表示反应的二羟基羧酸。则组成部分B带有羧酸基团且由此为羧酸官能的。此外,两个组成部分A各自同样带有羧酸基团。此外,产物A-B-A具有两个桥接基团,即酯基团。任选地基于试验误差范围而偏差的实际情形可简单地在各情况下通过考虑起始化合物的分子量且与所测量的组分(a)数均分子量进行比较而找到。

[0028] 如果2摩尔当量二羟基羧酸与3摩尔当量二羧酸反应,则平均结果为A-B-A-B-A形式的嵌段状产物。组分(a)由此可在理论上或平均地描述为A-(B-A)_m。在该情况下参数m表示统计平均值,当然取决于所用起始化合物的比例,也可采用非平均值。熟练技术人员能够无问题地调节摩尔比。实现羧酸基团与羟基的连接潜在反应机理和反应条件也是已知的。

[0029] 作为组分(a1)优选具有4-12个碳原子的饱和脂族二羟基羧酸,更特别地除了羟基和羧酸基团外仅含有碳和氢的那些。优选2,2-二羟甲基丁酸和二羟甲基丙酸,特别优选二羟甲基丙酸。

[0030] 作为二羧酸(a2)可使用本身已知的脂族、芳族和/或芳脂族(混合芳族-脂族)二羧酸。脂族二羧酸为不为芳族且不为芳脂族的所有二羧酸。换言之,其可为线性脂族、支化脂族和环状脂族二羧酸。该术语还包括含有不同脂族基团和/或分子结构部分如环状脂族和

线性脂族结构部分的二羧酸。实例包括草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸及合适的话其酸酐,其中实例为六氢化邻苯二甲酸酐。

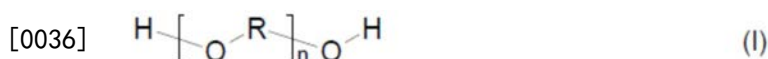
[0031] 优选具有4-12个,更优选4-8个碳原子的二羧酸。

[0032] 同样优选脂族二羧酸/酸酐,尤其是除了两个羧酸(和/或酸酐基团)外仅含有碳和氢的那些。尤其优选六氢化邻苯二甲酸酐和/或己二酸。

[0033] 组分(a)优选具有100-1000g/mol,优选200-500g/mol的数均分子量(关于测量方法,参见下文)。

[0034] 组分(b)

[0035] 本发明反应产物可使用至少一种结构通式(I)的聚醚制备:



[0037] 其中R为C₃-C₆烷基。在每种情况下选择指数n使得所述聚醚具有500-5000g/mol的数均分子量。其优选具有650-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,非常优选1500-3200g/mol的数均分子量。数均分子量例如可为1000g/mol、2000g/mol或3000g/mol。

[0038] 就本发明而言,除非另外明确说明,数均分子量借助蒸气压力渗透测定。就本发明而言,测量在50℃下借助蒸气压力渗透仪(来自Knauer的型号10.00)关于在甲苯中分析组分浓度系列而进行,其中二苯甲酮作为校准物质以测定所用仪器的实验校准常数(根据E. **Schröder**, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung" [聚合物表征原理], Akademie-Verlag, Berlin, 第47-54页, 1982, 其中所用校准物质为苯偶酰)。

[0039] 如已知的那样且如已在上文较早描述的那样,数均分子量总是为统计平均值。因此也一定同样适用于式(I)中的参数n。对于组分(b)所选指定“聚醚”和就此而言要求的说明应理解如下:对于聚合物,例如聚醚(b),化合物总是为具有不同大小的分子的混合物。这些分子中至少一些或全部的特征为相同或不同单体单元(作为单体反应形式)序列。聚合物或分子混合物由此原则上包含含有许多(换言之至少两个)相同或不同单体单元的分子。一定比例的混合物当然可以包含单体本身,换言之呈其未反应形式。如已知的那样,这简单地作为制备反应的结果—即单体聚合—其通常不以分子均一性而进行。尽管特定单体可被指定独立分子量,但聚合物总是为其分子量不同的分子的混合物。因此,不可能通过独立分子量描述聚合物;而是如已知的那样,总是指定平均分子量,实例为上述数均分子量。

[0040] 在根据本发明使用的聚醚中,所有n个基团R可以为相同的。然而,也可存在不同种类的基团R。优选所有基团R为相同的。

[0041] R优选为C₄亚烷基。更优选,它为四亚甲基。

[0042] 非常特别优选根据本发明使用的聚醚为线性聚四氢呋喃,其平均为二醇类的。

[0043] 反应产物

[0044] 反应产物的制备没有特殊性。组分(a)和(b)经由公知的羟基与羧酸或羟基与酸酐基团的酯化反应而相互连接。所述反应例如可以本体或在具有典型有机溶剂的溶液中进行。当然也可使用典型催化剂,例如硫酸、磺酸和/或钛酸四烷基酯、锌和/或锡烷氧基化物、二烷基锡氧化物如二正丁基锡氧化物或二烷基锡氧化物的有机盐。此外,在缩合反应的情况下,通常使用脱水器以收集产生的水。当然应注意要形成羧基

官能的反应产物。由于组分 (b) 过量使用, 一定小心确保特定所需量的羧基保留在所得产物中。这可容易地通过熟练技术人员借助相应测量来监测反应期间的酸值并在达到所需酸值之后终止反应而实现, 该终止例如通过冷却至不能再进行反应的温度而完成。

[0045] 这里组分 (a) 和 (b) 以 0.7/2.3-1.6/1.7, 优选 0.8/2.2-1.6/1.8, 非常优选 0.9/2.1-1.5/1.8 的摩尔比使用。进一步特别优选的比例范围为 0.45/1-0.55/1。

[0046] 反应产物为羧酸官能的。反应产物的酸值为 5-50mg KOH/g, 优选 6-45mg KOH/g, 尤其优选 7-40mg KOH/g, 非常优选 10-35mg KOH/g。酸值根据 DIN 53402 测定并且当然在每种情况下涉及产物本身 (不涉及产物在所存在溶剂中的任何溶液或分散体的酸值)。如果参考在本发明上下文中的官方标准, 则当然参考提交时适用的标准版本, 或者如果恰好那时不存在适用版本, 则参考最后适用版本。

[0047] 所得反应产物具有优选 1500-15 000g/mol, 优选 2000-10 000g/mol, 非常优选 2200-8000g/mol 的数均分子量。

[0048] 本发明反应产物通常为羟基官能的, 优选平均二羟基官能的, 因此, 优选其不仅具有羟基官能团而且具有羧基官能团。

[0049] 对于尤其优选的反应产物, 情况如下: 它们可通过如下组分反应而制备: 组分 (a), 其可通过如上所述酯化反应使用 (a1) 具有 4-12 个碳原子且除了羟基和羧酸基团外仅含有碳和氢的饱和二羟基羧酸和 (a2) 具有 4-12 个碳原子且除了两个羧酸基团/酸酐基团外仅含有碳和氢的饱和脂族二羧酸/酸酐而制备, (b) 具有 1500-3200g/mol 数均分子量的二醇类线性聚四氢呋喃, 组分 (a) 和 (b) 以 0.45/1-0.55/1 摩尔比使用, 并且反应产物具有 8-40mg KOH/g 的酸值和 2000-10 000g/mol 的数均分子量。

[0050] 着色水性底涂料

[0051] 本发明进一步涉及包含至少一种本发明反应产物的着色水性底涂料。与反应产物有关的所有上述优选实施方案当然也适用于包含所述反应产物的底涂料。

[0052] 底涂料应理解为机动车涂饰和一般工业上漆中使用的赋予颜色中间涂料。该底涂料通常施涂于用焙烤 (完全固化) 二道底漆或头二道混合底漆预处理的金属或塑料基底上, 或者偶尔直接施涂于塑料基底上。所用基底还可包括现有油漆体系, 其也可能任选要求预处理 (例如通过打磨)。现已变得完全惯常的是施涂大于一个底涂膜。因此, 在该情况下, 第一底涂膜构成第二底涂膜的基底。代替施涂于焙烤二道底漆的涂层上, 就此而言的特定可能性为直接施涂第一底涂料于具有固化电涂层的金属基底上并且直接施涂第二底涂料于第一底涂膜上, 而不单独固化后者。为保护底涂膜或最上面底涂膜不受环境影响, 特别是将至少一个额外透明涂膜施涂于其上。这通常以湿对湿工艺进行—即施涂透明涂料, 而不固化底涂膜。然后, 最终联合进行固化。现也广泛实践的是在固化电涂膜上仅制备一个底涂膜, 然后施涂透明涂料, 然后联合固化这两个涂膜。在本发明上下文中, 后者为优选实施方案。原因是当使用本发明反应产物时, 尽管制备仅一个底涂层和由此操作的必然显著简化, 结果为优异的抗石击性。

[0053] 所有本发明反应产物的重量百分数比例总和基于着色水性底涂料的总重量优选为 0.1-20 重量%, 更优选 0.5-15 重量%, 非常优选 1.0-10 重量% 或甚至 1.5-5 重量%。

[0054] 如果本发明反应产物的量为 0.1 重量% 以下, 则可能不再实现粘附和抗石击性的进一步改进。如果量大于 20 重量%, 则在某些情况下由于反应产物中大量潜阴离子 (羧酸根

基团)而可能存在缺点,就由底涂料制备的油漆体系的抗冷凝性而言。

[0055] 在可能特殊化以特定比例范围包含优选反应产物的底涂料的情况下,如下情况适用。不落入优选组的反应产物当然仍可存在于底涂料中。在该情况下,特定比例范围仅适用于反应产物的优选组。然而优选全部比例的反应产物—由优选组的反应产物和不为优选组部分的反应产物构成—同样适用于特定比例范围。

[0056] 在限制为0.5-15重量%的比例范围和反应产物的优选组的情况下,该比例范围由此明确地首先仅适用于反应产物的优选组。然而,在该情况下,同样优选所有初始包含的反应产物—由优选组的反应产物和不形成优选组部分的反应产物构成—总共存在0.5-15重量%。由此,如果使用5重量%优选组的反应产物,则可使用不大于10重量%非优选组的反应产物。

[0057] 就本发明而言,所述原则适用于底涂料的所有所述组分和其比例范围—例如颜料、作为基料的聚氨酯树脂或者交联剂如三聚氰胺树脂。

[0058] 根据本发明使用的底涂料包含色彩和/或效应颜料。这类色彩颜料和效应颜料是本领域熟练技术人员已知的且描述于例如**Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 第176和451页中。颜料的比可位于基于着色水性底涂料的总重量例如1-40重量%, 优选2-35重量%, 更优选3-30重量%的范围内。

[0059] 在本发明上下文中,优选底涂料为包含可物理、热或者热和用光化辐射固化的聚合物作为基料的那些。在本发明上下文中且根据相关DIN EN ISO 4618,“基料”为涂料组合物的非挥发物组分,不含颜料和填料。因此,特定基料包括例如典型涂料添加剂、本发明反应产物或者下文稍后描述的典型交联剂,即使下文的表述主要关于可物理、热或者热和用光化辐射固化的特定聚合物使用,如例如特定聚氨酯树脂那样。

[0060] 除本发明反应产物外,本发明着色水性底涂料更优选包含作为基料的至少一种不同于反应产物的其它聚合物,更特别地至少一种选自如下的聚合物:聚氨酯,聚酯,聚(甲基)丙烯酸酯和/或所述聚合物的共聚物,尤其优选以任意比例,但不一定排他性地,至少一种聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯。

[0061] 在本发明上下文中,术语“物理固化”意指通过从聚合物溶液或聚合物分散体中损失溶剂而形成膜。通常,对于该固化不需要交联剂。

[0062] 在本发明上下文中,术语“热固化”意指涂膜的热引发交联,其中在母体涂料中,使用分开的交联剂或者自交联基料。交联剂包含与存在于基料中的反应性官能团互补的反应性官能团。这通常被本领域技术人员称为外部交联。如果补充反应性官能团或自反应性官能团—即与相同种类的基团反应的基团—已经存在于基料分子中,则所存在基料为自交联的。合适的补充反应性官能团和自反应性官能团的实例由德国专利申请DE 199 30 665 A1,第7页第28行至第9页第24行已知。

[0063] 就本发明而言,光化辐射意指电磁辐射,例如近红外(NIR)、UV辐射,更特别地UV辐射,和微粒辐射,例如电子辐射。通过UV辐射固化通常由自由基或阳离子光引发剂引发。如果联合使用热固化和用光化光固化,则还使用术语“双重固化”。

[0064] 在本发明中,优选可物理固化的底涂料和可热固化的那些。在可热固化的底涂料情况下,当然也总是存在一定比例的物理固化。然而,出于尤其是容易理解的原因,这些涂

料称为可热固化的。

[0065] 优选的热固化底涂料为包含作为基料的聚氨酯树脂和/或聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯,优选含羟基的聚氨酯树脂和/或聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯以及作为交联剂的氨基树脂或者封闭型或非封闭型多异氰酸酯,优选氨基树脂的那些。在氨基树脂中,优选三聚氰胺树脂。

[0066] 所有交联剂,优选氨基树脂和/或封闭型和/或非封闭型多异氰酸酯,更特别优选三聚氰胺树脂的重量百分数比例总和基于着色水性底涂料的总重量优选为1-20重量%,更优选1.5-17.5重量%,非常优选2-15重量%或者甚至2.5-10重量%。

[0067] 优选存在的聚氨酯树脂可以为离子和/或非离子亲水稳定化的。在本发明优选实施方案中,聚氨酯树脂为离子亲水稳定化的。优选的聚氨酯树脂为线性的或者含有支化情形。聚氨酯树脂更优选为烯属不饱和单体在其存在下聚合的那些。除源自烯属不饱和单体聚合的聚合物外,可存在该聚氨酯树脂,其中这些聚合物不相互共价键合。然而,聚氨酯树脂同样也可与源自烯属不饱和单体聚合的聚合物共价键合。则上述树脂的两个组为共聚物,其在使用含(甲基)丙烯酸酯基团的单体作为烯属不饱和单体的情况下也可称为聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯(也参见上文更早说明)。该类聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯,更特别地羟基官能的聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯特别优选用于本发明上下文中。烯属不饱和单体由此优选为含丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的单体。还优选含有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的单体与不含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它烯属不饱和化合物组合使用。与聚氨酯树脂共价键合的烯属不饱和单体更优选为含丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团的单体。进一步优选聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯的该形式。

[0068] 合适的饱和或不饱和聚氨酯树脂和/或聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯描述于例如以下文献中:

[0069] -德国专利申请DE 199 14 896 A1,第1栏第29-49行和第4栏第23行至第11栏第5行,

[0070] -德国专利申请DE 199 48 004 A1,第4页第19行至第13页第48行,

[0071] -欧洲专利申请EP 0 228 003 A1,第3页第24行至第5页第40行,

[0072] -欧洲专利申请EP 0 634 431 A1,第3页第38行至第8页第9行,或

[0073] -国际专利申请W0 92/15405,第2页第35行至第10页第32行,或

[0074] -德国专利申请DE 44 37 535 A1。

[0075] 聚氨酯树脂优选使用熟练技术人员已知的脂族、脂环族、脂族-脂环族、芳族、脂族-芳族和/或脂环族-芳族多异氰酸酯而制备。

[0076] 作为用于制备聚氨酯树脂的醇组分,优选使用熟练技术人员已知的饱和及不饱和的较高分子量和低分子量多元醇,以及任选次要量的单醇。所用低分子量多元醇更特别是二醇以及次要量的三醇以引入支化情形。合适的较高分子量多元醇的实例为饱和或烯属不饱和聚酯多元醇和/或聚醚多元醇。较高分子量多元醇更特别是聚酯多元醇,尤其是具有400-5000g/mol的数均分子量的那些。

[0077] 对于亲水稳定化和/或为提高在含水介质中的分散性,优选存在的聚氨酯树脂可含有特定离子基团和/或可转化成离子基团的基团(潜离子基团)。该类聚氨酯树脂在本发明上下文中称为离子亲水稳定化聚氨酯树脂,还可存在非离子亲水改性基团。然而,优选离

子亲水稳定化聚氨酯。更具体而言,改性基团替代性地为:

[0078] -如下的官能团,其可通过中和剂和/或季铵化剂转化成阳离子,和/或阳离子基团(阳离子改性),或

[0079] -如下的官能团,其可通过中和剂转化成阴离子,和/或阴离子基团(阴离子改性),和/或

[0080] -非离子亲水基团(非离子改性)。

[0081] 如熟练技术人员已知的那样,用于阳离子改性的官能团为例如伯、仲和/或叔氨基、仲硫化物基团和/或叔膦基团,更特别地叔氨基和仲硫化物基团(可通过中和剂和/或季铵化剂转化成阳离子基团的官能团)。还应提及的有阳离子基团—使用本领域熟练技术人员已知的中和剂和/或季铵化剂由上述官能团制备的基团—例如伯、仲、叔和/或季铵基团,叔铈基团和/或季**磷**基团,更特别地季铵基团和叔铈基团。

[0082] 如所熟知的那样,用于阴离子改性的官能团为例如羧酸,磺酸和/或膦酸基团,更特别地羧酸基团(可通过中和剂转化成阴离子基团的官能团)以及阴离子基团—使用本领域熟练技术人员已知的中和剂由上述官能团制备的基团—例如羧酸根、磺酸根和/或膦酸根基团。

[0083] 用于非离子亲水改性的官能团优选为聚(氧化烯)基团,更特别地聚(氧化乙烯)基团。

[0084] 离子亲水改性可通过含有(潜)离子基团的单体引入聚氨酯树脂中。非离子改性例如通过将聚(氧化乙烯)聚合物作为聚氨酯分子中的侧基或端基掺入而引入。亲水改性例如借助含有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团,优选至少一个羟基的化合物引入。可使用除改性基团外还含有至少一个羟基的单体来引入离子改性。为引入非离子改性,优选使用本领域熟练技术人员已知的聚醚二醇和/或烷氧基聚(氧化烯)醇。

[0085] 如上所述,聚氨酯树脂可优选为借助烯属不饱和单体的接枝聚合物。则在该情况下,聚氨酯例如用基于烯属不饱和单体的侧基和/或侧链接枝。这些更特别是基于聚(甲基)丙烯酸酯的侧链,则其中所述体系为上文描述的聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯。就本发明而言,聚(甲基)丙烯酸酯为包含含有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的单体,优选由含有丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的单体组成的聚合物或聚合物基团。基于聚(甲基)丙烯酸酯的侧链应理解为在接枝聚合期间使用含有(甲基)丙烯酸酯基团的单体构成的侧链。在接枝聚合中,基于接枝聚合中所用单体的总量,这里优选使用大于50mol%,更特别地大于75mol%,尤其是100mol%的含有(甲基)丙烯酸酯基团的单体。

[0086] 所述侧链优选在初级聚氨酯树脂分散体的制备以后引入聚合物中(也参见上文较早描述)。在该情况下,存在于初级分散体中的聚氨酯树脂可含有侧和/或末端烯属不饱和基团,借助所述基团,然后可进行与烯属不饱和化合物的接枝聚合。用于接枝的聚氨酯树脂因此可以为不饱和聚氨酯树脂。在该情况下,接枝聚合为烯属不饱和反应物的自由基聚合。用于接枝聚合的烯属不饱和化合物还可例如含有至少一个羟基。在该情况下,也可首先通过与聚氨酯树脂的游离异氰酸酯基团反应而借助这些羟基连接烯属不饱和化合物。该连接代替或者除烯属不饱和化合物与任选存在于聚氨酯树脂中的任何侧和/或末端烯属不饱和基团的自由基反应外进行。然后,这继以借助上文较早描述的自由基聚合而接枝聚合。在任何情况下结果为与烯属不饱和化合物,优选烯属不饱和单体接枝的聚氨酯树脂。

[0087] 作为聚氨酯树脂优选接枝的烯属不饱和化合物,可使用熟练技术人员为此可得到的基本所有可自由基聚合的烯属不饱和及有机单体。大量优选的单体类别例如描述如下:

[0088] - (甲基) 丙烯酸或者其它 α, β -烯键式不饱和羧酸的羟基烷基酯,

[0089] - 烷基中具有至多20个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯和/或环烷基酯,

[0090] - 包含至少一个酸基团,更特别地恰好一个羧基的烯键式不饱和单体,例如 (甲基) 丙烯酸,

[0091] - 在 α 位置上支化且具有5-18个碳原子的单羧酸的乙烯酯,

[0092] - (甲基) 丙烯酸与在 α 位置上支化且具有5-18个碳原子的单羧酸的缩水甘油酯的反应产物,

[0093] - 其它烯键式不饱和单体,例如烯烃 (例如乙烯)、(甲基) 丙烯酰胺、乙烯基芳族烃 (例如苯乙烯) 和乙烯基化合物,例如氯乙烯和/或乙烯基醚,例如乙基乙烯醚。

[0094] 优选使用含有 (甲基) 丙烯酸酯基团的单体,所以通过接枝连接的侧链为聚 (甲基) 丙烯酸酯基侧链。

[0095] 借助其能够进行与烯属不饱和化合物接枝聚合的聚氨酯树脂中的侧和/或末端烯属不饱和基团优选通过特定单体引入聚氨酯树脂中。这些特定单体除烯属不饱和基团外还包括例如至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。优选羟基以及伯和仲氨基。尤其优选羟基。

[0096] 当然,也可使用可通过其将侧和/或末端烯属不饱和基团引入聚氨酯树脂中的所述单体,其中聚氨酯树脂其后不另外与烯属不饱和化合物接枝。然而,优选聚氨酯树脂与烯属不饱和化合物接枝。

[0097] 优选存在的聚氨酯树脂可为自交联和/或外部交联的基料。聚氨酯树脂优选包含通过其可进行外部交联的反应性官能团。在该情况下,优选在着色水性底涂料中存在至少一种交联剂。通过其可进行外部交联的反应性官能团更特别地为羟基。就本发明方法而言,可特别有利地使用多羟基官能的聚氨酯树脂。这意指聚氨酯树脂每分子含有平均大于一个羟基。

[0098] 聚氨酯树脂通过聚合物化学的常规方法制备。这意指例如多异氰酸酯和多元醇聚合形成聚氨酯,和优选然后用烯属不饱和化合物进行的接枝聚合。这些方法是熟练技术人员已知的,并且可单独地采用。示例的制备方法和反应条件可在欧洲专利EP 0521 928 B1,第2页第57行至第8页第16行中找到。

[0099] 优选存在的聚氨酯树脂具有例如0-250mg KOH/g,但更特别地20-150mg KOH/g的羟值。聚氨酯树脂的酸值优选为5-200mg KOH/g,更特别地10-40mg KOH/g。在本发明上下文中,羟值根据DIN 53240测定。

[0100] 在每种情况下基于底涂料的成膜固体,聚氨酯树脂含量优选为5-80重量%,更优选8-70重量%,更优选10-60重量%。

[0101] 与在本发明上下文中偶尔参考聚氨酯 (也称为聚氨酯树脂) 和聚氨酯-聚 (甲基) 丙烯酸酯两者无关,作为通用术语,表述“聚氨酯”包括聚氨酯-聚 (甲基) 丙烯酸酯。因此,如果在特定段落中没有区分这两类聚合物,而是仅说明表述“聚氨酯”或“聚氨酯树脂”,则包括两个聚合物类别。

[0102] 最终对应于基料部分的成膜固体意指底涂料的非挥发物重量比例,不含颜料和合

适的话填料。成膜固体可如下测定：将着色水性底涂料试样(约1g)与50-100倍量的四氢呋喃混合，然后搅拌约10分钟。然后通过过滤除去不溶性颜料和任何填料，并将残余物用少许THF冲洗，其中在旋转蒸发器上将THF从所得滤液中除去。将滤液残余物在120℃下干燥2小时，并通过称重获得所得成膜固体。

[0103] 基于着色水性底涂料的总重量，所有聚氨酯树脂的重量百分数比例的总量优选为2-40重量%，更优选2.5-30重量%，非常优选3-25重量%。

[0104] 还优选存在增稠剂。合适的增稠剂为来自页硅酸盐组的无机增稠剂。然而，除无机增稠剂外，也可使用一种或多种有机增稠剂。这些优选选自(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物增稠剂，例如商品Rheovis AS 1130 (BASF)，和聚氨酯增稠剂，例如商品Rheovis PU 1250 (BASF)。所用增稠剂不同于所用基料。

[0105] 此外，着色水性底涂料还可包含至少一种助剂。这类助剂的实例为可热分解而不具有残余物或者基本不具有残余物的盐，可物理、热和/或用光化辐射固化且不同于上述聚合物的作为基料的树脂，其它交联剂，有机溶剂，反应性稀释剂，透明颜料，填料，分子分散可溶性染料，纳米颗粒，光稳定剂，抗氧化剂，脱气剂，乳化剂，滑爽添加剂，聚合抑制剂，自由基聚合引发剂，粘附促进剂，流量控制剂，成膜助剂，防流挂剂(SCA)，阻燃剂，腐蚀抑制剂，蜡，干燥剂，杀生物剂和消光剂。还包括的可为增稠剂如有机增稠剂，其中来自页硅酸盐或有机增稠剂如(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物增稠剂，或不同于所用基料的聚氨酯增稠剂。

[0106] 合适的上述种类的助剂例如由以下文献中已知：

[0107] -德国专利申请DE 199 48 004 A1，第14页第4行至第17页第5行，

[0108] -德国专利DE 100 43 405 C1，第5栏第[0031]-[0033]段。

[0109] 它们以常规和已知的量使用。

[0110] 本发明底涂料的固体含量可根据处置情况的要求而变化。首先，固体含量受施涂，更特别地喷涂所需的粘度指导，所以它可由熟练技术人员基于他或她的一般技术知识，任选辅以少数试探性测试调节。

[0111] 底涂料的固体含量优选为5-70重量%，更优选8-60重量%，非常优选12-55重量%。

[0112] 固体含量(非挥发物比例)意指在指定条件下蒸发时作为残余物保留的重量比例。在本申请中，除非另外明确说明，固体含量根据DIN EN ISO 3251测定。这通过将底涂料在130℃下蒸发60分钟而进行。

[0113] 除非另外说明，该测试方法也用于例如确定底涂料的各种组分的比例，作为底涂料总重量的比例。因此，例如可相应地测定待加入底涂料中的聚氨酯树脂分散体的固体含量，以确定该聚氨酯树脂的比例，作为总组合物的比例。

[0114] 本发明底涂料为水性的。表述“水性”是熟练技术人员就此而言已知的。该词语原则上意指不是仅仅基于有机溶剂，即不仅仅包含有机基溶剂作为其溶剂，而是相反，包含显著比例的水作为溶剂的底涂料。就本发明而言，“水性”应当优选理解为意指所述涂料组合物，更特别地底涂料具有至少40重量%，优选至少50重量%，非常优选至少60重量%的水比例，在每种情况下基于所存在溶剂(即水和有机溶剂)的总量。又优选，水比例为40-90重量%，更特别地50-80重量%，非常优选60-75重量%，在每种情况下基于所存在溶剂的总

量。

[0115] 根据本发明使用的底涂料可使用常规和已知用于制备底涂料的混合装配和混合技术制备。

[0116] 本发明方法和本发明多涂层油漆体系

[0117] 本发明另一方面为如下制备多涂层油漆体系的方法：

[0118] (1) 将着色水性底涂料施涂于基底上，

[0119] (2) 由阶段 (1) 中施涂的涂料形成聚合物膜，

[0120] (3) 将透明涂料施涂于所得底涂层上，随后

[0121] (4) 将底涂层与透明涂层一起固化，

[0122] 其包括在阶段 (1) 中使用包含至少一种本发明反应产物的着色水性底涂料。

[0123] 关于本发明反应产物和着色水性底涂料的所有以上说明也适用于本发明方法。这也更特别地适用于所有优选、非常优选和尤其优选的特征。

[0124] 所述方法优选用于制备多涂层色彩油漆体系、效应油漆体系以及色彩和效应油漆体系。

[0125] 通常将根据本发明使用的着色水性底涂料施涂于已用二道底漆或头二道混合底漆预处理的金属或塑料基底上。所述底涂料也可任选直接施涂于塑料基底上。

[0126] 如果要涂覆金属基底，则优选在施涂二道底漆或头二道混合底漆以前将它用电涂料体系进一步涂覆。

[0127] 如果涂覆塑料基底，则优选在施涂二道底漆或头二道混合底漆以前也将它预处理。最常用于该预处理的技术为火焰、等离子体处理和电晕放电。优选使用火焰。

[0128] 将本发明着色水性底涂料施涂于如上所述已经施涂有固化电涂料体系和/或二道底漆的金属基底上可以机动车工业内常用的，例如5-100 μm ，优选5-60 μm 的膜厚度(干膜厚度)而进行。这使用喷涂方法，例如压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA)，单独或者与热喷涂如热空气喷涂联合进行。

[0129] 在施涂着色水性底涂料以后，可将它通过已知的方法干燥。例如，将优选的(单组分)底涂料在室温下闪蒸1-60分钟，随后，优选在30-90 $^{\circ}\text{C}$ 的任选轻微升高的温度下干燥。在本发明上下文中，闪蒸和干燥意指有机溶剂和/或水的蒸发，因此油漆变得更干，但仍未固化或者未形成完全交联的涂膜。

[0130] 然后通过常用方法施涂商业透明涂料，膜厚度也在常规范围内，例如5-100 μm (干膜厚度)。

[0131] 在施涂透明涂料以后，可例如将它在室温下闪蒸1-60分钟，并任选干燥。然后将透明涂料与施涂的着色底涂料一起固化。在这些程序的过程中，例如发生交联反应，以在基底上产生本发明多涂层色彩和/或效应油漆体系。固化优选通过热方法，在60-200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。热固化底涂料优选为包含作为另外基料的聚氨酯树脂和作为交联剂的氨基树脂或者封闭型或非封闭型多异氰酸酯，优选氨基树脂的那些。在氨基树脂中，优选三聚氰胺树脂。

[0132] 在一个特定实施方案中，制备多涂层油漆体系的方法包括如下步骤：

[0133] 通过将电涂料电泳施涂于基底上并随后固化所述电涂料而在金属基底上制备固化电涂膜，

[0134] 通过(i)将水性底涂料直接施涂于电涂膜上或(ii)将两种或更多种底涂料直接依

次施涂于电涂膜上而直接在固化电涂膜上制备 (i) 底涂膜或 (ii) 直接一个接一个的多个底涂膜,

[0135] 通过将透明涂料直接施涂于 (i) 一个底涂膜或 (ii) 最上面底涂膜上而直接在 (i) 底涂膜或 (ii) 最上面底涂膜上制备透明涂膜,

[0136] 其中 (i) 一种底涂料或 (ii) 底涂料中至少一种为本发明底涂料,

[0137] 联合固化底涂膜 (i) 或多个底涂膜 (ii) 以及透明涂膜。

[0138] 则在后一实施方案中,与上述标准方法比较,不存在普通二道底漆的施涂和单独固化。而是所有施涂于电涂膜上的膜联合固化,从而使得整个操作更加经济。然而,以此方式,特别是通过使用包含本发明反应产物的本发明底涂料构筑多涂层油漆体系,其具有突出的机械稳定性和粘附且由此在工艺上为特别突出的。

[0139] 将涂料直接施涂于基底上或直接施涂于之前制备的涂膜上按如下理解:将相应涂料以由其制备的涂膜放置于基底上(其它涂膜上)的方式施涂并直接与基底(与其它涂膜)接触。因此,在涂膜和基底(其它涂膜)之间更特别地不存在其它涂层。没有说明“直接”,尽管放置于基底(其它膜)上,所施涂的涂膜并不一定需要直接接触而存在。更特别地,在其间可放置其它涂层。因此,在本发明上下文中,为如下情况:在没有按照“直接”特殊化的情况下,明确地不限制为“直接”。

[0140] 塑料基底基本以与金属基底相同的方式涂覆。然而,固化在此处通常在30-90℃的显著低温下进行。因此优选使用双组分透明涂料。

[0141] 本发明方法可用于将金属和非金属基底,更特别地塑料基底,优选机动车车体或其组件上漆。

[0142] 本发明方法可进一步用于OEM涂饰中的双重涂饰。这意指将借助本发明方法涂覆的基底也借助本发明方法第二次上漆。

[0143] 本发明进一步涉及可通过上述方法制备的多涂层油漆体系。这些多涂层油漆体系在下文中称为本发明多涂层油漆体系。

[0144] 涉及本发明反应产物和着色水性底涂料的所有以上说明也适用于所述多涂层油漆体系和本发明方法。这也尤其适用于所有优选、更优选和最优选的特征。

[0145] 本发明多涂层油漆体系优选为多涂层色彩油漆体系、效应油漆体系以及色彩和效应油漆体系。

[0146] 本发明另一方面涉及本发明方法,其中来自阶段(1)的所述基底为具有缺陷的多涂层油漆体系。具有缺陷的该基底/多涂层油漆体系因此为待修补或完全再涂覆的初始涂饰。

[0147] 因此,本发明方法还适于修补多涂层油漆体系上的缺陷。膜缺陷通常为涂层上和涂层中的缺点,通常根据其形状或其外观命名。熟练技术人员熟悉许多可能种类的该膜缺陷。它们描述于例如**Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben**,Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,第235页,“膜缺陷”中。

[0148] 借助本发明方法制备的多涂层油漆体系也可具有这类缺陷。因此,在本发明方法的一个优选实施方案中,来自阶段(1)的基底为显示出缺陷的本发明多涂层油漆体系。

[0149] 这些多涂层油漆体系优选借助上述本发明方法就机动车OEM涂饰而言在机动车车体或其部件上产生。如果在OEM涂饰以后直接出现这类缺陷,则直接修补它们。因此,也使用

术语“OEM机动车修饰”。如果仅小的缺陷需要修补,则仅修补“点”,不完全再涂覆整个车体(双重涂覆)。前一方法也称为“点修补”。因此,特别优选在OEM机动车修饰中使用本发明方法修补本发明多涂层油漆体系(初始涂饰)上的缺陷。

[0150] 在本发明上下文中参考机动车修饰领域,换言之,当修补缺陷为主题时,所述基底为具有缺陷的多涂层油漆体系,这当然意指具有缺陷的该基底/多涂层油漆体系(初始涂饰)通常位于塑料基底或上述金属基底上。

[0151] 为了所修补位置与初始涂饰的其余部分没有色差,优选在本发明方法的阶段(1)中用于修补缺陷的水性底涂料与制备具有缺陷的基底/多涂层油漆体系(初始涂饰)所用的相同。

[0152] 因此,上文关于本发明反应产物以及水性着色底涂料的说明也适用于所讨论的本发明方法在修补多涂层油漆体系上的缺陷中的用途。这特别也适用于所有所述优选、非常优选和尤其优选的特征。此外,优选待修补的本发明多涂层油漆体系为多涂层色彩油漆体系、效应油漆体系以及色彩和效应油漆体系。

[0153] 本发明多涂层油漆体系上的上述缺陷可借助上述本发明方法修补。为此,可首先打磨多涂层油漆体系上待修补的表面。打磨优选通过从初始涂饰部分砂磨或砂磨掉仅底涂层和透明涂层,任选地仅透明涂层,但不砂磨掉通常位于其下方的底漆层和二道底漆层而进行。以此方式,在修饰期间,尤其无需重新施涂特种底漆和头二道混合底漆。该打磨形式尤其在OEM机动车修饰领域已变为既定的,因为此处,与车间中修饰相反,一般而言,缺陷仅存在于底涂层和/或透明涂层区域,而尤其不存在于下衬二道底漆和底漆涂层区域。后面涂层中的缺陷更可能在车间修饰部门中遇到。实例包括油漆损坏如划痕,其例如由机械作用产生且通常向下延伸至基底表面(金属或塑料基底)。

[0154] 在打磨程序之后,通过喷涂如气动雾化将着色水性底涂料施涂于初始涂饰中的缺陷位置上。在施涂着色水性底涂料之后,可通过已知方法将它干燥。例如,可将底涂料在室温下干燥1-60分钟,随后任选地在30-80℃的轻微升高的温度下干燥。就本发明而言,闪蒸和干燥意指有机溶剂和/或水的蒸发,其中涂料未完全固化。就本发明而言,优选底涂料包含作为基料的聚氨酯树脂和作为交联剂的氨基树脂,优选三聚氰胺树脂。

[0155] 随后,通过也常用的技术施涂商业透明材料。在施涂透明材料以后,可例如将它在室温下闪蒸1-60分钟,并任选干燥。然后将透明涂料与施涂的着色底涂料一起固化。

[0156] 在称为低温烘烤的情况下,固化优选在20-90℃的温度下进行。此处,优选使用双组分透明涂料。如果如上所述聚氨酯树脂用作另外的基料且氨基树脂用作交联剂,则在这些温度下在底涂膜中通过氨基树脂仅存在轻微交联。这里,除了其作为固化剂功能外,氨基树脂也用于增塑且可辅助颜料润湿。除了氨基树脂外,也可使用非封闭型异氰酸酯。取决于所用异氰酸酯性质,其在低至20℃的温度下交联。然后当然通常将该类水性底涂料配制为双组分体系。

[0157] 在称为高温烘烤的情况下,固化优选在130-150℃的温度下实现。此处,使用单组分和双组分透明涂料。如果如上所述聚氨酯树脂用作另外的基料且氨基树脂用作交联剂,则在这些温度下在底涂膜中通过氨基树脂存在交联。

[0158] 本发明的另一方面是本发明反应产物在着色水性底涂料中改进使用所述底涂料制备的油漆体系的粘附和抗石击性的用途。

[0159] 下文使用实施例阐述本发明。

实施例

[0160] 数均分子量的测定：

[0161] 数均分子量借助蒸气压力渗透测定。测量在50℃下使用蒸气压力渗透仪(来自Knauer的型号10.00)关于在甲苯中分析组分浓度系列而进行,其中二苯甲酮作为校准化合物以测定所用仪器的实验校准常数(根据E. **Schröder**, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung" [聚合物表征原理], Academy-Verlag, Berlin, 第47-54页, 1982, 其中所用校准化合物为苯偶酰)。

[0162] 本发明反应产物(IR)以及用于对比的反应产物(CR)的制备：

[0163] IR1：

[0164] 在装配有锚式搅拌器、温度计、冷凝器、用于顶部温度测量的温度计和脱水器的4升不锈钢反应器中,称量536g二羟甲基丙酸(DMPA)、1168g己二酸和68g二甲苯并将其在惰性气体(N₂)下缓慢加热至200℃产物温度。一旦通过蒸馏除去的水量为90%理论量,将试样从反应混合物中取出并检测以确定DMPA是否已进行完全反应。如果试样澄清,则为该情况。否则,继续缩合直至获得澄清试样。一旦试样澄清,进行冷却至100℃以下。然后,在进一步加入103g二甲苯之后,使307g反应混合物(固体含量为96%)与3026g具有56mg KOH/g的OH值的PolyTHF2000(来自BASF SE) (1.513mol)反应。为此,将混合物加热至180℃并在持续去除反应水下继续缩合。当达到10mg KOH/g的酸值(基于固体含量)时,在减压下蒸除仍存在的二甲苯并将批料用800g丁基乙二醇稀释至固体含量为约80%。

[0165] 树脂的固体含量为80.4% (对于1g试样在加入1ml甲基乙基酮下在强制空气炉中在130℃下1小时而测量)

[0166] 数均分子量(蒸气压力渗透):4100g/mol

[0167] 粘度(80%,在丁基乙二醇中):1217mPas (在23℃下使用Brookfield CAP 2000+旋转粘度计测量,主轴3,剪切速率1250s⁻¹)。

[0168] IR2：

[0169] 在装配有锚式搅拌器、温度计、冷凝器、用于顶部温度测量的温度计和脱水器的4升不锈钢反应器中,称量402g二羟甲基丙酸(DMPA)、925.2g六氢化邻苯二甲酸酐和53g二甲苯并将其在惰性气体(N₂)下缓慢加热至200℃产物温度。一旦通过蒸馏除去的水量为90%理论量,将试样从反应混合物中取出并检测以确定DMPA是否已进行完全反应。如果试样澄清,则为该情况。否则,继续缩合直至获得澄清试样。在140℃下排出所得反应产物。

[0170] 再将318g所得反应混合物(固体含量为96%)称量加入上述反应器中。加入额外2875g具有56mg KOH/g的OH值的PolyTHF2000(来自BASF SE) (1.475mol)以及另外128g二甲苯。然后加热至180℃并在持续去除反应水下进一步缩合。当达到25mg KOH/g的酸值时,在减压下继续缩合直至达到20mg KOH/g的酸值(在每种情况下基于固体含量)。

[0171] 树脂的固体含量为99.30% (对于1g试样在加入1ml甲基乙基酮下在强制空气炉中在130℃下1小时而测量)

[0172] 数均分子量(蒸气压力渗透):4200g/mol

[0173] 粘度(80%,在丁基乙二醇中):2936mPas (在23℃下使用Brookfield CAP 2000+旋

转粘度计测量,主轴3,剪切速率 750s^{-1} 。

[0174] CR1:

[0175] 用于比较的反应产物为根据DE 4009858 A第16栏第37-59行的实施例D制备的聚酯,其中所用有机溶剂为丁基乙二醇而不是丁醇,意指所存在溶剂为丁基乙二醇和水。相应的聚酯分散体具有60重量%的固体含量。

[0176] 水性底涂料的制备

[0177] 关于下表中所示的配制剂成分及其量应考虑下文。当参考市购产品或其它地方描述的制备方案时,与所述成分所选基本指定无关,严格地参考该市购产品或严格地参考用参考方案制备的产品。

[0178] 因此,如果配制剂成分具有基本指定“三聚氰胺-甲醛树脂”并且如果市购产品以该成分示出,则三聚氰胺-甲醛树脂严格地以该市购产品形式使用。如果结论要以(三聚氰胺-甲醛树脂)活性物质的量得出的话,则由此必须要考虑市购产品中存在的任何其它成分如溶剂。

[0179] 因此,如果参考用于配制剂成分的制备方案并且如果该制备导致例如具有有限固体含量的聚合物分散体,则严格地使用该分散体。决定性因素不是已经选择的基本指定是否为术语“聚合物分散体”或仅仅活性物质,如例如“聚合物”、“聚酯”或“聚氨酯改性聚丙烯酸酯”那样。如果结论要以(聚合物)活性物质的量得出的话,则由此必须要考虑这一点。

[0180] 下表中所示所有比例为重量份。

[0181] 非本发明水性底涂料1的制备

[0182] 将表A中在“水相”下列出的组分以所述顺序搅拌在一起以形成含水混合物。在下一步骤中,由“有机相”下列出的组分制备有机混合物。将有机混合物加入含水混合物中。然后将合并混合物搅拌10分钟并使用去离子水和二甲基乙醇胺调整至8的pH和在 23°C 下用旋转粘度计(来自Mettler-Toledo的Rheomat RM 180仪器)测量在 1000s^{-1} 的剪切负载下58mPas的喷雾粘度。

[0183] 表A:水性底涂料1

[0184]	组分	重量份
	水相	
	3%钠锂镁页硅酸盐 Laponite [®] RD (来自	27

[0185]

Altana-Byk)和 3% Pluriol® P900 (来自 BASF SE)的水溶液	
去离子水	15.9
丁基乙二醇(来自 BASF SE)	3.5
羟基官能的聚氨酯改性聚丙烯酸酯; 根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备	2.4
Rheovis® PU 1250 (BASF SE)在丁基乙二醇中 50 重量%浓度溶液, 流变剂	0.2
CR1	2.5
TMDD 50% BG (来自 BASF SE), 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇在丁基乙二醇中 52%浓度溶液	1.2
Luwipal® 052 (来自 BASF SE), 三聚氰胺-甲醛树脂	4.7
N,N-二甲基乙醇胺(来自 BASF SE)在水中 10%浓度溶液	0.5
聚氨酯基接枝共聚物; 类似于 DE 19948004 A1 (第 27 页-实施例 2)制备	19.6
异丙醇(来自 BASF SE)	1.4
Byk-347® (来自 Altana-Byk)	0.5
Pluriol® P900 (来自 BASF SE)	0.3
Tinuvin® 384-2 (来自 BASF SE)	0.6
Tinuvin® 123 (来自 BASF SE)	0.3
炭黑糊	4.3
蓝糊	11.4
云母浆	2.8
有机相	
铝颜料(来自 Altana-Eckart)	0.3
丁基乙二醇(来自 BASF SE)	0.3
聚氨酯基接枝共聚物; 类似于 DE 19948004 A1 (第 27 页-实施例 2)制备	0.3

[0186] 蓝糊的制备:

[0187] 蓝糊由69.8重量份根据国际专利申请W0 91/15528制备的丙烯酸化聚氨酯分散体—基料分散体A、12.5重量份 **Paliogen®** Blue L 6482、1.5重量份二甲基乙醇胺(在DI水中10%浓度)、1.2重量份商业聚醚(来自BASF SE的 **Pluriol®** P900)和15重量份去离子水制

备。

[0188] 炭黑糊的制备:

[0189] 炭黑糊由25重量份根据国际专利申请W0 91/15528制备的丙烯酸化聚氨酯分散体一基料分散体A、10重量份炭黑、0.1重量份甲基异丁基酮、1.36重量份二甲基乙醇胺(在DI水中10%浓度)、2重量份商业聚醚(来自BASF SE的 **Pluriol**[®] P900) 和61.45重量份去离子水制备。

[0190] 云母浆的制备:

[0191] 云母浆通过使用搅拌元件将1.5重量份类似于DE 19948004A1 (第27页-实施例2) 制备的聚氨酯基接枝共聚物和1.3重量份来自Merck的市购Mica Mearlin Ext.Fine Violet 539V混合而获得。

[0192] 本发明水性底涂料I1和I2的制备

[0193] 水性底涂料I1和I2类似于表A制备,但使用反应产物IR1 (水性底涂料I1) 或反应产物IR2 (水性底涂料I2) 代替CR1。反应产物IR1或IR2的使用比例相应地相同,通过溶剂量补偿和/或考虑待加入组分的固体含量。

[0194] 表B:底涂料1、I1和I2

[0195]

	反应产物
水性底涂料1	CR1
水性底涂料I1	IR1
水性底涂料I2	IR2

[0196] 水性底涂料1和I1、I2之间的比较

[0197] 抗石击性:

[0198] 为了测定抗石击性,根据如下一般方案制备多涂层油漆体系:

[0199] 所用基底为钢板,尺寸为10×20cm,涂覆有阴极e-涂料(阴极电涂料)。

[0200] 首先施涂于该板的为相应底涂料(表B),以20μm的目标膜厚度(干膜厚度)气动施涂。在将底涂层在室温下闪蒸1分钟之后,使其在强制空气炉中在70℃下经受临时干燥10分钟。在临时干燥水性底涂层上以40μm目标膜厚度(干膜厚度)施涂常规双组分透明涂料。将所得透明涂层在室温下闪蒸20分钟。然后将水性底涂层和透明涂层在强制空气炉中在160℃下固化30分钟。

[0201] 对所得多涂层油漆体系测试其抗石击性。这使用DIN 55966-1的抗石击测试进行。抗石击测试结果根据DIN EN ISO 20567-1评价。较低值表示较好抗石击性。

[0202] 结果在表1中找到。水性底涂料(WBM)的说明示出何种WBM用于特定多涂层油漆体系中。

[0203] 表1:水性底涂料1和I1、I2的抗石击性

[0204]

WBM	抗石击结果
1	2.5
I1	1.5
I2	1.5

[0205] 结果强调,通过与水性底涂料1比较,在底涂料中使用本发明反应产物显著提高抗

石击性。

[0206] 非本发明水性底涂料2的制备

[0207] 将表C中在“水相”下列出的组分以所述顺序搅拌在一起以形成含水混合物。然后将混合物搅拌10分钟并使用去离子水和二甲基乙醇胺调整至8的pH和在23℃下用旋转粘度计(来自Mettler-Toledo的Rheomat RM 180仪器)测量在1000s⁻¹的剪切负载下58mPas的喷雾粘度。

[0208] 表C:水性底涂料2

	组分	重量份
	水相	
[0209]	3%钠锂镁页硅酸盐 Laponite [®] RD (来自 Altana-Byk)和 3% Pluriol [®] P900 (来自 BASF SE)的水溶液	14
	去离子水	16
	丁基乙二醇(来自 BASF SE)	1.4
	CR1	2.3
	Rheovis [®] AS 1130 (BASF SE)在去离子水中 10 重量%浓度溶液, 流变剂	6
	TMDD 50% BG (来自 BASF SE), 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇在丁基乙二醇中 52%浓度溶液	1.6
[0210]	Cymel [®] 1133 (来自 Cytec), 三聚氰胺-甲醛树脂	5.9
	N,N-二甲基乙醇胺(来自 BASF SE)在水中 10%浓度溶液	0.4
	聚氨酯分散体—根据 WO 92/15405 (第 14 页第 13 行至第 15 页第 28 行)制备	20
	2-乙基己醇(来自 BASF SE)	3.5
	磷酸三异丁酯(来自 Bayer)	2.5
	Nacure [®] 2500 (来自 King Industries)	0.6
	白糊	24
	炭黑糊	1.8

[0211] 炭黑糊的制备:

[0212] 炭黑糊由25重量份根据国际专利申请W0 91/15528制备的丙烯酸化聚氨酯分散体—基料分散体A、10重量份炭黑、0.1重量份甲基异丁基酮、1.36重量份二甲基乙醇胺(在DI水中10%浓度)、2重量份商业聚醚(来自BASF SE的 **Pluriol[®]** P900)和61.45重量份去离子水制备。

[0213] 白糊的制备:

[0214] 白糊由43重量份根据国际专利申请W0 91/15528制备的丙烯酸化聚氨酯分散体—基料分散体A、50重量份钛金红石2310、3重量份1-丙氧基-2-丙醇和4重量份去离子水制备。

[0215] 本发明水性底涂料I3和I4的制备

[0216] 水性底涂料I3和I4类似于表C制备,但使用反应产物IR1(水性底涂料I3)或反应产物IR2(水性底涂料I4)代替CR1。反应产物IR1或IR2的使用比例相应地相同,通过溶剂量补偿和/或考虑待加入组分的固体含量。

[0217] 表D:底涂料2和I3、I4

[0218]

	反应产物
水性底涂料2	CR1
水性底涂料I3	IR1
水性底涂料I4	IR2

[0219] 非本发明水性底涂料3的制备

[0220] 将表E中在“水相”下列出的组分以所述顺序搅拌在一起以形成含水混合物。在下一步骤中,由“有机相”下列出的组分制备有机混合物。将有机混合物加入含水混合物中。然后将合并混合物搅拌10分钟并使用去离子水和二甲基乙醇胺调整至8的pH和在23℃下用旋转粘度计(来自Mettler-Toledo的Rheomat RM 180仪器)测量在1000s⁻¹的剪切负载下58mPas的喷雾粘度。

[0221] 表E:水性底涂料3

[0222]

组分	重量份
水相	
3%钠锂镁页硅酸盐 Laponite [®] RD (来自 Altana-Byk)和 3% Pluriol [®] P900 (来自 BASF SE)的水溶液	20.35
去离子水	17.27
丁基乙二醇(来自 BASF SE)	2.439
羟基官能的聚氨酯改性聚丙烯酸酯; 根据 DE 4437535 A1 的第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备	2.829
Rheovis [®] PU 1250 (BASF SE)在丁基乙二醇中 50 重量%浓度溶液, 流变剂	0.234
Rheovis [®] AS 1130 (BASF SE)在去离子水中 10 重量%浓度溶液, 流变剂	4.976
TMDD 50% BG (来自 BASF SE), 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇在丁基乙二醇中 52%浓度溶液	1.317
Cymel [®] 1133 (来自 Cytec), 三聚氰胺-甲醛树脂	3.512
N,N-二甲基乙醇胺(来自 BASF SE)在水中 10%浓度溶液	1.356
聚氨酯分散体-根据 WO 92/15405 (第 14 页第 13 行至第 15 页第 28 行)制备	24.976
异丙醇(来自 BASF SE)	1.659
Byk-347 [®] (来自 Altana-Byk)	0.537
Pluriol [®] P900 (来自 BASF SE)	0.39
2-乙基己醇(来自 BASF SE)	1.854
磷酸三异丁酯(来自 Bayer)	1.151
Nacure [®] 2500 (来自 King Industries)	0.39
Tinuvin [®] 384-2 (来自 BASF SE)	0.605
Tinuvin [®] 123 (来自 BASF SE)	0.39

[0223]

蓝糊	0.605
有机相	
铝颜料 1 (来自 Altana-Eckart)	4.585
铝颜料 2 (来自 Altana-Eckart)	0.907
丁基乙二醇(来自 BASF SE)	3.834
聚氨酯基接枝共聚物; 类似于 DE 19948004 A1 (第 27 页-实施例 2)制备	3.834

- [0224] 蓝糊的制备：
- [0225] 蓝糊由69.8重量份根据国际专利申请W0 91/15528制备的丙烯酸化聚氨酯分散体—基料分散体A、12.5重量份 **Paliogen**[®]Blue L 6482、1.5重量份二甲基乙醇胺(在DI水中10%浓度)、1.2重量份商业聚醚(来自BASF SE的 **Pluriol**[®]P900) 和15重量份去离子水制备。
- [0226] 水性底涂料2和I3、I4之间的比较
- [0227] 为了测定抗石击性,根据如下一般方案制备多涂层油漆体系：
- [0228] 所用基底为钢板,尺寸为10×20cm,涂覆有阴极e-涂料。
- [0229] 首先将相应底涂料(表D)以20μm的目标膜厚度(干膜厚度)施涂于该板。在将底涂层在室温下闪蒸4分钟之后,将水性底涂料3以20μm的目标膜厚度(干膜厚度)施涂,然后将其在室温下闪蒸4分钟,然后使其在强制空气炉中在70℃下经受临时干燥10分钟。在临时干燥水性底涂层上以40μm目标膜厚度(干膜厚度)施涂常规双组分透明涂料。将所得透明涂层在室温下闪蒸20分钟。然后将水性底涂层和透明涂层在强制空气炉中在160℃下固化30分钟。
- [0230] 结果在表2中找到。水性底涂料(WBM)的说明示出何种WBM用于特定多涂层油漆体系中。
- [0231] 表2:水性底涂料2、I3和I4的抗石击性。

	WBM	抗石击结果
[0232]	2 + 3	2.0
	I3 + 3	1.5
	I4 + 3	1.5

- [0233] 结果再次强调,与非本发明体系相比,在底涂料中使用本发明反应产物提高抗石击性。