



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635544 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201280032369.X

M·沙德

(22)申请日 2012.07.06

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 103635544 A

代理人 邓毅

(43)申请公布日 2014.03.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 5/02(2006.01)

11172816.8 2011.07.06 EP

C09D 7/12(2006.01)

61/504,718 2011.07.06 US

C08K 5/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B05D 7/00(2006.01)

C09D 7/00(2006.01)

2013.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2012/063289 2012.07.06

US 2004/0180993 A1,2004.09.16,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2004/0030003 A1,2004.02.12,

W02013/004820 DE 2013.01.10

CN 1084539 A,1994.03.30,

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司

CA 2751955 A1,2010.08.26,

地址 德国明斯特

CN 101331196 A,2008.12.24,

审查员 周子钧

(72)发明人 M·马图拉 B·施泰因梅茨

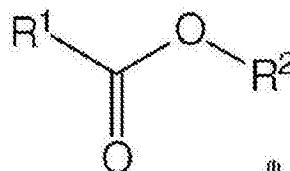
权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

制备赋予色彩和/或效果多层漆层的方法

(57)摘要

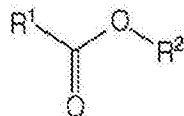
本发明涉及制备赋予色彩和/或效果多层漆层的方法,其中(1)将着色水性底漆施涂于基材上,(2)由在步骤(1)中施涂的漆形成聚合物膜,(3)在如此获得的底漆层上施涂清漆,随后(4)使底漆层与清漆层一起固化。根据本发明的方法的特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种酯,所述至少一种酯的特征在于如下结构(式I),其中R¹选自乙基和异丙基,R²表示C₂至C₈残基。其中所述至少一种酯基于在步骤(1)中施涂的水性底漆的总重量计0.1至5重量%的量使用。本发明还涉及相应的漆以及所述酯在着色水性漆中的用途。



1. 制备赋予色彩和/或效果的多层漆层的方法,其中

- (1)将着色水性底漆施涂于基材上,
- (2)由在步骤(1)中施涂的漆形成聚合物膜,
- (3)在如此获得的底漆层上施涂清漆,随后
- (4)使底漆层与清漆层一起固化,

其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含基于在步骤(1)中施涂的水性底漆的总重量计0.1至5重量%的量的至少一种酯,其中所述至少一种酯的特征在于如下结构:



其中R¹选自乙基和异丙基,R²表示C₂至C₈残基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,R²表示C₂至C₆残基。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,R²表示C₂至C₄残基。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,R¹为异丙基。
5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,R¹为异丙基。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述至少一种酯选自异丁酸异丁酯、异丁酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述至少一种酯选自异丁酸异丁酯和异丁酸乙酯。
8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述至少一种酯选自异丁酸异丁酯、异丁酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯。
9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述至少一种酯选自异丁酸异丁酯和异丁酸乙酯。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用的底漆的酯或酯混合物的含量为基于水性底漆的总重量计0.1至4.5重量%。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用的底漆的酯或酯混合物的含量为基于底漆的总重量计0.2至4重量%。
12. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种饱和或不饱和聚氨酯树脂作为粘结剂。
13. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种饱和或不饱和聚氨酯树脂作为粘结剂。
14. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种饱和或不饱和聚氨酯树脂作为粘结剂。
15. 根据权利要求1至9、13和14中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种选自氨基树脂和封闭或未封闭的多异氰酸酯的交联剂。
16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述着色水性底漆包含蜜胺树脂。
17. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着

色水性底漆包含至少一种选自氨基树脂和封闭或未封闭的多异氰酸酯的交联剂。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述着色水性底漆包含蜜胺树脂。

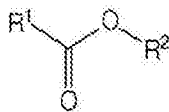
19. 根据权利要求11所述的方法, 其特征在于, 在步骤(1)中使用着色水性底漆, 所述着色水性底漆包含至少一种选自氨基树脂和封闭或未封闭的多异氰酸酯的交联剂。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其特征在于, 所述着色水性底漆包含蜜胺树脂。

21. 根据权利要求12所述的方法, 其特征在于, 在步骤(1)中使用着色水性底漆, 所述着色水性底漆包含至少一种选自氨基树脂和封闭或未封闭的多异氰酸酯的交联剂。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其特征在于, 所述着色水性底漆包含蜜胺树脂。

23. 至少一种酯以基于水性底漆的总重量计0.1至5重量%的量在着色水性漆中用于提高针孔极限和/或降低针孔数目的用途, 其中所述至少一种酯的特征在于如下结构:



其中 R^1 选自乙基或异丙基, R^2 表示 C_2 至 C_8 残基; 并且其中水性底漆包含基于底漆的总重量计30至70重量%的水。

制备赋予色彩和/或效果多层漆层的方法

[0001] 本发明涉及制备赋予色彩和/或效果多层漆层的方法,其中

[0002] (1)将着色水性底漆施涂于基材上,

[0003] (2)由在步骤(1)中施涂的漆形成聚合物膜,

[0004] (3)在如此获得的底漆层上施涂清漆,随后

[0005] (4)使底漆层与清漆层一起固化。

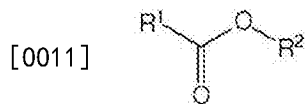
[0006] 本发明还涉及适于制备赋予色彩和/或效果的多层漆层的着色水性底漆。

[0007] 上述方法是已知的(参考例如德国专利申请DE19948004A1,第17页第37行至第19页第22行,或德国专利DE10043405C1,第3栏第[0018]段和第8栏第[0052]段至第9栏第[0057]段,结合第6栏第[0039]段至第8栏第[0050]段)并且例如广泛地既用于汽车车身的原厂漆层(OEM)又用于修补漆层。

[0008] 采用正在讨论中的所谓底漆/清漆方法在湿碰湿方法中获得赋予色彩和/或效果多层漆层。在这些漆层中通常在清漆层和底漆层中以极小的孔的形式出现可见的针孔。

[0009] 因此,本发明所基于的目的是提供上述类型的方法,通过所述方法可获得相对于现有技术的漆层有所改进的赋予色彩和/或效果的多层漆层。所述漆层应特别不具有或仅具有极少的针孔和/或升高的针孔极限。针孔极限表示底漆层的干燥层厚度,从该干燥层厚度起出现针孔。

[0010] 出人意料地通过如下方式实现所述目的,在上述底漆/清漆方法的步骤(1)中使用着色水性底漆,所述着色水性底漆包含至少一种酯,所述至少一种酯的特征在于如下结构:



[0012] 其中R¹选自乙基和异丙基,R²表示C₂至C₈残基。其中至少一种酯以基于在步骤(1)中施涂的水性底漆的总重量计0.1至5重量%的量使用。

[0013] 本发明还涉及上述在底漆/清漆方法的步骤(1)中可使用的着色水性漆。

[0014] 在根据本发明的方法的步骤(1)中,原则上可以使用所有已知的水性底漆,条件是其包含基于水性底漆的总重量计0.1至5重量%的量的至少一种上文限定的酯。当底漆包含基于底漆的总重量计30至70重量%的水时,底漆则被称为“水性”。术语“水性底漆”和“水底漆”在本申请中作为同义术语使用。

[0015] 根据本发明所使用的底漆包含赋予色彩和/或效果的颜料。这样的彩色颜料和效果颜料是本领域技术人员已知的并且例如描述于 **Römpp**-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme出版社, Stuttgart, New York, 1998, 第176和451页。基于着色水性底漆的总重量计,颜料的份额可以例如在1至40重量%,优选2至20重量%,特别优选5至15重量%的范围内。

[0016] 在根据本发明的方法中,优选使用这样的底漆,所述底漆包含作为粘结剂的可物理固化、可热固化或可热固化且通过光化辐射固化的粘结剂。特别优选包含至少一种饱和或不饱和聚氨酯树脂作为粘结剂。这种包含聚氨酯树脂的漆通常同样可以物理固化、热固

化或热固化且通过光化辐射固化。

[0017] 在本发明的范围内,术语“物理固化”意指通过从聚合物溶液或聚合物分散体中排出溶剂从而形成膜。为此通常不需要交联剂。

[0018] 在本发明的范围内,术语“热固化”意指漆层由热引发的交联,其中在基础漆中使用单独存在的交联剂,或者使用自交联粘结剂。交联剂包含反应性官能团,所述反应性官能团与粘结剂中存在的反应性官能团互补。本领域技术人员通常将其称为外部交联。当互补反应性官能团或自反应官能团(即与相同类型的基团反应的基团)已经存在于粘结剂分子中时,存在自交联粘结剂。合适的互补反应性官能团和自反应官能团的实例由德国专利申请DE19930665A1(第7页第28行至第9页第24行)已知。

[0019] 在本发明的范围内,光化辐射被理解为电磁辐射例如近红外线(NIR)、UV-辐射,特别是UV辐射,以及微粒辐射例如电子辐射。通过UV-辐射进行的固化通常通过自由基或阳离子光引发剂引发。

[0020] 当热固化与通过光化光固化一起使用时,也称为“双重固化”。

[0021] 在本发明中,优选可热固化或可热热固化且通过光化辐射(即借助于“双重固化”)固化的底漆。特别优选包含作为粘结剂的聚氨酯树脂和作为交联剂的氨基树脂或封闭或未封闭的多异氰酸酯(优选氨基树脂)的那些底漆。在氨基树脂中,特别优选蜜胺树脂。

[0022] 优选包含的聚氨酯树脂可以是离子和/或非离子亲水稳定化的。在本发明的优选实施方案中,聚氨酯树脂是离子亲水稳定化的。优选的聚氨酯树脂为线性的或者包含支化。其特别优选为与烯属不饱和单体结合的聚氨酯树脂。优选将含丙烯酸酯基团和/或含甲基丙烯酸酯基团的单体作为烯属不饱和单体结合在聚氨酯树脂(A)上,从而形成聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。聚氨酯树脂非常特别优选为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。优选包含的聚氨酯树脂可以物理固化、热固化或热固化且通过光化辐射固化。特别地,其可以热固化或热固化且通过光化辐射固化。特别优选地,聚氨酯树脂包含反应性官能团,通过所述反应性官能团可进行外部交联。

[0023] 合适的饱和或不饱和聚氨酯树脂例如描述在

[0024] -德国专利申请DE19914896A1,第1栏第29至49行和第4栏第23行至第11栏第5行,

[0025] -德国专利申请DE19948004A1,第4页第19行至第13页第48行,

[0026] -欧洲专利申请EP0228003A1,第3页第24行至第5页第40行,

[0027] -欧洲专利申请EP0634431A1,第3页第38行至第8页第9行,或

[0028] -国际专利申请W092/15405,第2页第35行至第10页第32行。

[0029] 为了制备聚氨酯树脂,优选使用本领域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。

[0030] 作为用于制备聚氨酯树脂的醇组分,优选使用本领域技术人员已知的、饱和和不饱和的高分子量和低分子量的多元醇以及任选地还有少量一元醇。作为低分子量多元醇特别使用二元醇和少量三元醇用于引入支化。合适的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。作为高分子量多元醇,特别使用聚酯多元醇,特别是数均分子量为400至5000g/mol(通过凝胶渗透色谱法相对于聚苯乙烯标样测量)的那些聚酯多元醇。

[0031] 为了亲水稳定化或为了提高在水性介质中的可分散性,优选包含的聚氨酯树脂可

以包含一定的离子基团和/或可以转化成离子基团的基团(潜在离子基团)。这样的聚氨酯树脂在本发明的范围内被称为离子亲水稳定化的聚氨酯树脂。同样可以包含非离子亲水改性的基团。然而优选离子亲水稳定化的聚氨酯。改性基团确切地为

[0032] -可以通过中和剂和/或季铵化剂转化成阳离子的官能团,和/或阳离子基团(阳离子改性),或

[0033] -可以通过中和剂转化成阴离子的官能团和/或阴离子基团(阴离子改性),和/或

[0034] -非离子亲水基团(非离子改性)。

[0035] 正如本领域技术人员已知,用于阳离子改性的官能团为例如伯、仲和/或叔氨基,仲硫基和/或叔磷基,特别是叔氨基和仲硫基(可以通过中和剂和/或季铵化剂转化成阳离子基团的官能团)。还提及的是通过使用本领域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阳离子基团,如伯、仲、叔和/或季铵基,叔硫基和/或季磷基,特别是季铵基和叔硫基。

[0036] 用于阴离子改性的官能团已知为例如羧酸基团、磺酸基团和/或磷酸基团,特别是羧酸基团(可以通过中和剂转化成阴离子基团的官能团)以及通过使用本领域技术人员已知的中和剂由上述官能团制备的阴离子基团,如羧酸根、磺酸根和/或磷酸根。

[0037] 用于非离子亲水改性的官能团优选为聚(氧化烯)基团,特别是聚(氧化乙烯)基团。

[0038] 可以通过包含(潜在)离子基团的单体在聚氨酯树脂中引入离子亲水改性。例如通过插入作为聚氨酯分子的侧基或端基的聚(氧化乙烯)聚合物引入非离子改性。例如通过包含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亲水改性。为了引入离子改性,可以使用除了改性基团之外还包含至少一个羟基的单体。为了引入非离子改性,优选使用本领域技术人员已知的聚醚二元醇和/或烷氧基聚(氧化烯)醇。

[0039] 聚氨酯树脂优选可以为接枝聚合物。其特别为用烯属不饱和化合物,优选烯属不饱和单体接枝的聚氨酯树脂。在该情况下,聚氨酯也例如用基于烯属不饱和单体的侧基和/或侧链接枝。其特别为基于聚(甲基)丙烯酸酯的侧链。在本发明的范围内,聚(甲基)丙烯酸酯是指聚合物或者聚合物型残基,其包括含丙烯酸酯基团和/或含甲基丙烯酸酯基团的单体,优选由含丙烯酸酯基团和/或含甲基丙烯酸酯基团的单体组成。基于聚(甲基)丙烯酸酯的侧链被理解为在接枝聚合时通过使用含(甲基)丙烯酸酯基团的单体而形成的侧链。在此在接枝聚合时,使用基于在接枝聚合时所使用的单体的总量计优选大于50摩尔%,特别是大于75摩尔%,特别是100摩尔%的含(甲基)丙烯酸酯基团的单体。

[0040] 优选在聚氨酯树脂-初始分散体的制备之后将所述侧链引入聚合物。在该情况下,初始分散体中存在的聚氨酯树脂可以包含侧部和/或末端烯属不饱和基团,然后通过所述侧部和/或末端烯属不饱和基团与烯属不饱和化合物进行接枝聚合。待接枝的聚氨酯树脂可以是不饱和聚氨酯树脂(A)。接枝聚合则为烯属不饱和反应物的自由基聚合。例如还有可能的是,接枝聚合所使用的烯属不饱和化合物包含至少一个羟基。于是也可以首先通过所述羟基通过与聚氨酯树脂的游离异氰酸酯基团的反应进行烯属不饱和化合物的键合。所述键合代替烯属不饱和化合物与聚氨酯树脂任选存在的侧部和/或末端烯属不饱和基团的自由基反应进行,或者除了所述自由基反应之外进行所述键合。然后则通过如上所述的自由基聚合再次进行接枝聚合。无论如何获得用烯属不饱和化合物,优选烯属不饱和单体接枝

的聚氨酯树脂。

[0041] 作为优选用于接枝聚氨酯树脂(A)的烯属不饱和化合物,实际上可以使用本领域技术人员出于该目的可用的所有可自由基聚合的烯属不饱和有机单体。示例性地提及一些优选的单体类别:

[0042] -(甲基)丙烯酸或其他 α 、 β -烯属不饱和羧酸的羟烷基酯,

[0043] -烷基中具有至多20个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸环烷基酯,

[0044] -包含至少一个酸基,特别是仅一个羧基的烯属不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸,

[0045] -具有5至18个碳原子的 α 位支化的单羧酸的乙烯基酯,

[0046] -(甲基)丙烯酸与具有5至18个碳原子的 α 位支化的单羧酸的缩水甘油酯的反应产物,

[0047] -其他烯属不饱和单体,如烯烃(例如乙烯)、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基芳族烃(例如苯乙烯)、乙烯基化合物如氯乙烯和/或乙烯基醚如乙烯基乙醚。

[0048] 优选使用含(甲基)丙烯酸酯基团的单体,使得接枝的侧链为基于聚(甲基)丙烯酸酯的侧链。

[0049] 聚氨酯树脂中的侧部和/或末端烯属不饱和基团(通过所述基团可以进行与烯属不饱和化合物的接枝聚合)优选通过特定的单体引入聚氨酯树脂。所述特定的单体除了烯属不饱和基团之外例如还包含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。特别优选羟基。

[0050] 当然也可以使用可以将侧部和/或末端烯属不饱和基团引入聚氨酯树脂的所述单体,无需随后进一步用烯属不饱和化合物接枝聚氨酯树脂。然而优选用烯属不饱和化合物接枝聚氨酯树脂。

[0051] 优选包含的聚氨酯树脂可以为自交联和/或外部交联的粘结剂。优选地,聚氨酯树脂包含能够进行外部交联的反应性官能团。在该情况下,在着色水性底漆中优选包含至少一种交联剂。特别地,通过其能够进行外部交联的反应性官能团为羟基。在根据本发明的方法的范围内,特别有利地可使用多羟基官能的聚氨酯树脂。这意味着聚氨酯树脂平均每分子包含多于一个羟基。

[0052] 根据常规高分子化学方法进行聚氨酯树脂的制备。在此意指例如多异氰酸酯与多元醇生成聚氨酯的聚合,和优选随后进行的与烯属不饱和化合物的接枝聚合。这些方法是本领域技术人员已知的并且可以个别调整。示例性的制备方法和反应条件可由欧洲专利文献EP0521928B1,第2页第57行至第8页第16行获取。

[0053] 当优选使用的底漆以自交联体系的形式存在时,则聚氨酯树脂含量为50至100重量%,优选50至90重量%和特别优选50至80重量%,基于底漆的成膜固体份计。

[0054] 成膜固体份被理解为底漆除颜料和任选的填料之外的非挥发性重量份额。成膜固体份以如下方式确定:着色水性底漆样本(约1g)与50至100倍量的四氢呋喃混合,然后搅拌约10分钟。随后过滤出不能溶解的颜料和任选的填料,之后用少量THF冲洗残余物,并在旋转蒸发器上从由此获得的滤液中除去THF。滤液的残余物在120℃下干燥两小时,并且称重由此获得的成膜固体。

[0055] 在外部交联体系的情况下,聚氨酯树脂含量在10和80重量%之间,优选在15和75重

量%之间和特别优选在20和70重量%之间,各自以底漆的成膜固体份计。

[0056] 优选包含的聚氨酯树脂优选具有200至30000g/mol,优选2000至20000g/mol的数均分子量。其还具有例如0至250mg KOH/g,然而特别是20至150mg KOH/g的羟值。聚氨酯树脂的酸值优选为5至200mg KOH/g,特别是10至40mg KOH/g。羟值根据DIN/ISO4629确定,酸值根据DIN53402确定。

[0057] 根据本发明重要的是,在根据本发明方法的步骤(1)中使用的水性底漆包含至少一种酯,所述至少一种酯的特征在于如下结构:



[0059] 其中R¹选自乙基和异丙基,R²表示C₂至C₈基团。在此至少一种酯基于在步骤(1)中施涂的水性底漆的总重量计0.1至5重量%,优选0.1至4.5重量%和非常特别优选0.2至4重量%的量使用。在此可以使用上述酯之一或上述酯的混合物。

[0060] 当根据本发明使用的取代的酯或根据本发明使用的酯的混合物的含量低于0.1重量%时,不能实现本发明所基于的目的。当含量大于5重量%时,出现例如欠烧车身中粘合劣化的缺点。

[0061] R²优选为C₂-至C₆-基团,特别优选C₂-至C₄-基团。R¹优选为异丙基。至少一种酯优选选自异丁酸异丁酯、异丁酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯,特别优选异丁酸异丁酯和异丁酸乙酯。

[0062] 优选还包含增稠剂。适合作为增稠剂的是选自层状硅酸盐类的无机增稠剂。但除了无机增稠剂之外也可以使用一种或多种有机增稠剂。其优选选自(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂,例如市售产品Viscalex HV30(Ciba,BASF),和聚氨酯增稠剂,例如Cognis公司的市售产品DSX[®] 1550。(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂表示除丙烯酸和/或甲基丙烯酸之外还以共聚方式包含一种或多种丙烯酸的酯(即丙烯酸酯)和/或一种或多种甲基丙烯酸的酯(即甲基丙烯酸酯)的那些。(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂的共同特征在于,其在碱性介质(即pH-值>7,特别是>7.5)中通过丙烯酸和/或甲基丙烯酸成盐(即通过形成羧酸根)而显示出剧烈的粘度升高。当使用由(甲基)丙烯酸和C₁-C₆-醇形成的(甲基)丙烯酸酯时,获得基本非缔合作用的(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂,例如上述Viscalex HV30。基本上,非缔合作用的(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂在文献中也被称为ASE-增稠剂(“Alkali Soluble/Swellable Emulsion”,碱性可溶/可溶胀乳液或分散体)。然而也可以使用所谓的HASE-增稠剂(“Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions”,疏水改性阴离子可溶乳液或分散体)作为(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂。当作为醇除了替代C₁-C₆-醇或除C₁-C₆-醇之外还使用具有更多碳原子数量,例如7至30或8至20个碳原子的醇时,获得HASE-增稠剂。HASE-增稠剂基本以缔合作用方式起到增稠作用。可使用的(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯-共聚物-增稠剂由于其增稠性能而不适合作为粘结剂树脂,因此其不属于被称为粘结剂的可以物理固化、热固化或热固化且通过光化辐射固化的粘结剂,因此明确不同于可以在根据本发明的底漆组合中使用的基于聚(甲基)丙烯酸酯的粘结剂。聚氨酯增稠剂是在文献中被称为HEUR(“Hydrophobically Modified Ethylene Oxide

Urethane Rheology Modifiers”，疏水改性环氧乙烷-聚氨酯-流变添加剂)的，起缔合作用的增稠剂。在化学方面，聚氨酯增稠剂为由聚环氧乙烷链(有时也为聚环氧丙烷链)组成的非离子型支化或非支化嵌段共聚物，所述链通过氨基甲酸酯键彼此连接并且带有具有8至30个碳原子的末端长链烷基或烯基。通常的烷基为例如十二烷基或硬脂酰基，通常的烯基为例如油烯基，通常的芳基为苯基，通常的烷基化芳基为例如壬基苯基。聚氨酯-增稠剂由于其增稠性能和结构而不适合作为可物理固化、可热固化或可热固化且可物理固化的粘结剂-树脂。因此其明确不同于在可以根据本发明的底漆组合中作为粘结剂使用的聚氨酯。

[0063] 待使用的着色水性底漆优选还包含至少一种聚酯，特别是数均分子量为400至5000g/mol的聚酯。相应的聚酯描述于DE4009858。

[0064] 此外，着色水性底漆还可以包含至少一种添加剂。这种添加剂的实例为无残余或基本无残余的可热分解的盐，作为粘结剂的不同于聚氨酯树脂的可物理固化、热固化和/或通过光化辐射固化的树脂，其他交联剂，有机溶剂，反应性稀释剂，透明颜料，填料，分子分散可溶性颜料，纳米颗粒，遮光剂、抗氧化剂、脱气剂，乳化剂，助滑添加剂，聚合抑制剂，自由基聚合抑制剂，增粘剂，流动控制剂，成膜助剂，流挂控制剂(SCA)，阻燃剂，腐蚀抑制剂，蜡，杀虫剂和消光剂。

[0065] 上述类型的合适的添加剂例如通过以下文献已知：

[0066] -德国专利申请DE19948004A1，第14页第4行至第17页第5行，

[0067] -德国专利DE10043405C1，第5栏第[0031]段至第[0033]段。其以常规和已知的量使用。

[0068] 根据本发明所使用的底漆的固体含量可以根据个别情况的需要而变化。固体含量首先根据施涂(特别是喷涂)所需的粘度而调整，因此本领域技术人员可以根据其一般常识任选借助于一些探索性试验而进行调节。

[0069] 底漆的固体含量优选为5至70重量%，特别优选10至65重量%和特别优选15至60重量%。

[0070] 固体含量被理解为在一定条件下在蒸发中以残余物形式残留的重量含量。在本申请中，固体根据DIN EN ISO3251确定。测量时间为在125℃下60分钟。

[0071] 根据本发明所使用的底漆的制备可以通过使用对于底漆的制备常规和已知的混合方法和混合设备而进行。

[0072] 根据本发明的底漆可以用作单组份(1K)、双组份(2K)或三组分(3K,4K)-体系。优选(1K)-体系。

[0073] 在单组份(1K)-体系中同时(即在一个组分中)存在粘结剂和交联剂。对此前提是，两种成分在较高温度下和/或通过光化辐射辐照时才彼此交联。

[0074] 在双组份(2K)-体系中例如在至少两个组分中存在彼此分离的粘结剂和交联剂，其在施涂之前才结合。当粘结剂和交联剂在室温下就已经彼此反应时，则选择这种形式。这种漆主要用于涂布热敏性基材，特别是汽车修补涂漆中的热敏性基材。

[0075] 根据本发明所使用的着色水性底漆在基材上的施涂可以以汽车工业领域中的常规膜厚度(在例如5至100微米，优选5至60微米的范围内)进行。在此例如使用已知方法，例如喷涂、刀涂、刮涂、浇注、浸渍、浸入、滴涂或滚涂。优选使用喷涂施涂方法，例如压缩空气喷涂、无空气喷涂、高速旋转、静电喷涂(ESTA)，任选与热喷涂施涂例如热空气喷涂结合。

[0076] 在施涂着色水性底漆之后可以根据已知方法使其干燥。例如可以使(1K)-底漆在室温下通风1至60分钟,然后优选在30至80℃的任选略高的温度下干燥。在本发明的范围内,通风和干燥被理解为蒸发有机溶剂和/或水,由此使得漆更为干燥然而尚不固化,或者形成尚不完全交联的漆膜。

[0077] 然后根据同样的常规方法施涂市售清漆,其中层厚度再次落入常规范围,例如5至100微米。这种清漆是本领域技术人员已知的。

[0078] 在施涂清漆之后,可以使其在室温下通风例如1至60分钟,并且任选干燥。然后使清漆与施涂的着色底漆一起固化。在此发生例如交联反应,由此在基材上制备根据本发明的赋予色彩和/或效果多层漆层。固化优选通过热和/或通过热和光化辐射在80至200℃的温度下进行。

[0079] 借助于根据本发明的方法可以为金属或非金属基材,特别是塑料基材,优选汽车车身或其零件涂漆。

[0080] 本发明的主题还有相应的漆,以及在根据本发明的底漆中使用的酯或酯混合物用于提高针孔极限和/或降低水性着色漆中的针孔数目的用途。

[0081] 下文借助实施例描述本发明。

实施例

[0082] 1. 银色水性底漆1的制备

[0083] 表A中以“水相”列出的组分以给定顺序搅拌混合成水性混合物。在下一步骤中,通过以“有机相”列出的组分制备有机混合物。将有机混合物加入水性混合物。然后搅拌10分钟的时间并且借助于去离子水和二甲醇胺调节至8的pH值和1000/sec的剪切负荷下58mPas的喷涂粘度,所述喷涂粘度通过旋转粘度计(Mettler-Toledo公司的设备Rheomat RM180)在23℃下测量。

[0084] 表A

[0085]

组分	重量份
水相	
3%的 Na-Mg-层状硅酸盐溶液	26
去离子水	3
丁二醇	1.75
聚氨酯丙烯酸酯, 根据 DE-A-4437535 第 7 页第 55 行至第 8 页第 23 行制备	4.5
DSX 1550 (Cognis) 流变助剂的 20.5 重量%溶液	0.6
聚酯, 根据 DE-A-4009858 实施例 D, 第 16 栏第 37-59 行制备	3.2
Tensid S (BASF)	0.3
丁二醇	0.55
Cymel 203; 三聚氰胺甲醛树脂, 获自 Cytec	4.1
二甲基乙醇胺, 在水中 10%	0.3
去离子水	6
聚氨酯丙烯酸酯, 根据 DE-A-19948004 第 19 页第 44 行至第 20 页第 7 行制备	20.4
Air Products 公司的 Tensid Surfynol® 104 (52%)	1.6
丁二醇	0.5
3 重量%的 Viscalex HV 30 水溶液;流变剂, 得自 BASF, 在水中	3.9
有机相	
两种获自 Altana-Eckart 公司的市售铝颜料的混合物	6.2
丁二醇	7.5
聚酯, 根据 DE-A-4009858 实施例 D, 第 16 栏第 37-59 行制备	5

[0086] 水底漆E1:

[0087] 为了制备根据本发明的水底漆E1,使水底漆1与1.5重量份的市售获得的异丁酸异

丁酯混合。

[0088] 水底漆E2:

[0089] 为了制备根据本发明的水底漆E2,使水底漆1与1.5重量份的市售获得的异丁酸乙酯混合。

[0090] 水底漆E3:

[0091] 为了制备根据本发明的水底漆E3,使水底漆1与1.5重量份的市售获得的丙酸丙酯混合。

[0092] 水底漆E4:

[0093] 为了制备根据本发明的水底漆E4,使水底漆1与1.5重量份的市售获得的丙酸丁酯混合。

[0094] 表1:水底漆E1-E4的组成

[0095]

WBL	[重量%]	醇
E1	1.5	异丁酸异丁酯
E2	1.5	异丁酸乙酯
E3	1.5	丙酸丙酯
E4	1.5	丙酸丁酯

[0096] 表1中的重量百分比数据以各个水底漆的酯的分数计。

[0097] 水底漆1和水底漆E1至E4之间的对比试验

[0098] 为了确定针孔极限和针孔数量,通过如下一般步骤制备多层漆层:

[0099] 用二道底漆层涂布的尺寸为30x50cm的钢板在长边上配备有胶带,从而可以在涂布之后确定层厚度差。以楔形静电施涂水底漆。所得的水底漆层在室温下通风一分钟,然后在循环空气炉中在70℃下干燥10分钟。在干燥的水底漆层上施涂常规双组份清漆。所得清漆层在室温下通风20分钟。然后在循环空气炉中使水性底漆层和清漆层在140℃下固化20分钟。在视觉评估所得楔形多层漆层中的针孔之后,确定针孔极限的层厚度。结果列于表2中。

[0100] 表2:水底漆1和水底漆E1至E4的针孔极限和针孔数量

[0101]

WBL	针孔极限(微米)	针孔数量
1	14	20
E1	21	9
E2	22	11
E3	17	7
E4	18	9

[0102] 结果证明,使用根据本发明的酯相比于水底漆1升高了针孔极限并且同时减少了针孔数量。