

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B05D 5/06

B05D 1/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95194179.8

[43]公开日 1997 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1152886A

[22]申请日 95.7.13

[30]优先权

[32]94.7.22 [33]DE[31]P4426039.3

[86]国际申请 PCT/EP95/02749 95.7.13

[87]国际公布 WO96/03221 德 96.2.8

[85]进入国家阶段日期 97.1.16

[71]申请人 巴斯福拉克和法本股份公司

地址 联邦德国明斯特

[72]发明人 H·托普菲尔 E·比绍夫

H·利布兹基 J·维尔曼

D·赫布斯特 H·J·斯特雷伯格

[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

代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多层特效涂层的涂布和修补方法

[57]摘要

本发明涉及多层特效涂层的涂布和修补方法，其中底涂层专由静电喷涂法涂布，采用具有特定流变行为的涂料作为底层涂料，并且修补是用喷涂方法进行的，产生的喷射流的特征在于：

—至多 40% 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 30mm 的测量点的涂料液滴具有小于 20 μ m 的直径，并且至少 5% 的涂料液滴具有大于 60 μ m 的直径。

—至少 20% 经过该测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度，并且至多 30% 的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度，和

—涂料液滴具有的动量至少为 $4 \times 10^{-5} \text{gcmS}^{-1}$ ，

直径和速度是用 Doppler 相风速风向测定法测量的。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 多层特效涂层的涂布和修补方法, 其中

- (1) 在底材表面上, 用含有至少一种片状颜料的涂料涂成底涂层,
- (2) 如果适当, 使用一种含有至少一种片状颜料的涂料对该底涂层进行修补,
- (3) 在由步骤(1)或(2)所得的涂层上涂布透明涂料,
- (4) 对形成的多层涂层进行烘烤,
- (5) 如果适当, 使用一种含有至少一种片状颜料的涂料对该烘烤过的多层涂层进行修补,
- (6) 在由步骤(5)所得的涂层上涂布透明涂料, 和
- (7) 对形成的多层涂层进行烘烤,

该方法由步骤(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)或者步骤(1)、(2)、(3)和(4)或者步骤(1)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)所组成, 其特征在于:

(i) 在步骤(1)中所用的涂料在固含量为 18wt% 和温度为 23 °C 下, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 6S 剪切时间后具有的表观粘度为 40 - 200mPaS, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 40 - 200mPaS, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000mPaS, 和在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000mPaS, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 预剪切后立即进行在剪切速率 5S^{-1} 下的测量, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后的表观粘度 比在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后所测量的表观粘度高 0 - 1000mPaS,

(ii) 步骤(1)中的底涂层专由静电喷涂法进行涂布, 和

(iii) 在步骤(2)和/或步骤(5)中实施的修补方法是用喷涂方法进行的, 其中所产生的喷射流由涂料液滴组成并具有下列特征:

· 至多 40 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的直径, 并且至少 5 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的直径,

· 至少 20 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度, 并且至多 30 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度, 和

· 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有的动量至少为 $4 \times 10^{-5} \text{gcms}^{-1}$,

涂料液滴的直径和速度是用 Doppler 相风速风向测定法测量的。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在步骤(1)中所用的涂料在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 6S 剪切时间后具有的表观粘度为 60 - 150mPaS, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 60 - 150mPaS, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后具有的表观粘度为 200 - 800mPaS, 和在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 500 - 1500 mPaS, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后的表观粘度比在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后所测量的表观粘度高 200 - 600mPaS.

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在步骤(2)和/或步骤(5)中实施的修补是用喷涂法进行的, 其中所产生的喷射流由涂料液滴组成并具有下列特征:

· 10 - 30 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 $20 \mu\text{m}$ 的直径, 并且 10 - 30 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 $60 \mu\text{m}$ 的直径,

· 30 - 50 % 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度, 并且 0 - 20 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度, 和

· 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有的动量为 $6 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{gcms}^{-1}$,

涂料液滴的直径和速度是用 Doppler 相风速风向测定法测量的。

4. 可由权利要求 1 至 3 任一项的方法得到的多层特效涂层。

说明书

多层特效涂层的涂布和修补方法

本发明涉及多层特效涂层的涂布和修补方法以及由该方法得到的涂布的底材。

可由下述工艺步骤：

- 在底材表面上，用含有至少一种片状颜料的涂料涂成一底涂层，
- 在底涂层上涂布一层透明的涂料，和
- 烘烤由该法得到的多层涂层

得到的多层特效涂层已长期为人所知并特别地应用于汽车涂饰中。如果用于形成底涂层的含有片状颜料的涂料为例如含有铝片的涂料，那么可得到广泛采用的金属闪光漆涂层。

涂层被损坏的情形可在流水涂饰作业之中和之后发生，这就必须进行修补。此时，即可以在涂布透明涂料之前对底涂层进行修补，又可以对烘烤后的多层涂层进行修补，修补使用含有至少一种片状颜料的涂料，在对烘烤过的多层涂层进行修补时，随后还要涂布透明涂料并重新进行烘烤。非常重要的是，在最终的涂层上被修补的部分不能因颜色和光泽度的差别而被识别。

为达到这一点，在流水线汽车涂饰工艺中，至少涂布底涂层的最后喷涂操作是用气动涂布工艺进行的。

但是这种气动涂布工艺具有缺陷，相当大一部分的喷涂涂料并不能喷涂到底材上，因而在喷涂室中环流的空气必须具有很高的速度才能使较大量的过量喷涂涂料沉积并被处理。

本发明的目的在于提供多层特效涂层的涂布和修补方法，其中

- (1) 在底材表面上，用含有至少一种片状颜料的涂料涂成一底涂层，
- (2) 如果适当，在其上喷涂一种含有至少一种片状颜料的涂料对该

底涂层进行修补,

(3) 在由步骤(1)或(2)所得的涂层上涂布透明涂料,

(4) 对形成的多层涂层进行烘烤,

(5) 如果适当, 在其上喷涂含有至少一种片状颜料的涂料对该烘烤过的多层涂层进行修补,

(6) 在由步骤(5)所得的涂层上涂布透明涂料, 和

(7) 对形成的多层涂层进行烘烤,

由步骤(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)或者步骤(1)、(2)、(3)和(4)或者步骤(1)、(3)、(4)、(5)、(6)和(7)所组成的方法没有上述先有工艺中的缺陷。

这个目标令人惊奇地通过具有下述特征的方法而达到:

(i) 在步骤(1)中所用的涂料在固含量为 18wt%(重量%)、温度为 23℃下, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 6S(秒)剪切时间后具有的表观粘度为 40 - 200、优选为 60 - 150mPaS, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 40 - 200、优选为 60 - 150mPaS, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000、优选为 200 - 800mPaS, 和在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000、优选为 500 - 1500mPaS, 在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 预剪切后立即进行在剪切速率 5S^{-1} 下的测量, 在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后的表观粘度比在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后所测量的表观粘度高 0 - 1000、优选 200 - 600mPaS;

(ii) 步骤(1)中的底涂层专由静电喷涂法进行涂布; 和

(iii) 在步骤(2)和/或步骤(5)中实施的修补方法是用喷涂方法进行的, 其中所产生的喷射流由涂料液滴组成并具有下列特征:

· 至多 40 %、优选 10 - 30 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的直径, 并且至少 5 %、优选 10 - 30 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的直径,

· 至少 20 %、优选 30 - 50 % 经过一位于喷射流中央距嘴喷

300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度，并且至多 30 %、优选 0 - 20 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度，和

· 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有的动量至少为 $4 \times 10^{-5} \text{gcms}^{-1}$ ，优选为 $6 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{gcms}^{-1}$ ，

涂料液滴的直径和速度是用 Doppler 相风速风向测定法测定的。

在本发明的方法中，底涂层的涂布专采用静电喷涂法，优选仅实施一个喷涂过程。在静电喷涂中，到达底材的喷涂涂料的量要比在气动涂布工艺中的大得多，其结果是喷涂室中环流空气的速度可以降低，而且只有较少量的过度喷涂涂料需要进行再加工处理。另外，如果底涂层能够仅在一次喷涂过程中涂布，那么需要涂布多层特效涂层的涂布设备也将大大简化。

令人惊奇地，在不使用气动涂布工艺的条件下，采用本发明的方法就可能在起始涂布的底涂层上涂布形成多层特效涂层，多层涂层上涂层被修补的地方不会由于颜色和光泽度的差异而被识别。

在本发明方法的步骤(1)中，可以使用所有适用于汽车车身流水涂饰的含有片状颜料的涂料，其前提条件是，在涂料的固含量为 18wt%(重量%)、温度为 23℃ 下，在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 6S 剪切时间后它们具有的表观粘度为 40 - 200、优选为 60 - 150mPaS，在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 40 - 200、优选为 60 - 150mPaS，在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000、优选为 200 - 800mPaS，和在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后具有的表观粘度为 100 - 2000、优选为 500 - 1500mPaS，在剪切速率 1000S^{-1} 下经过 300S 预剪切后立即进行在剪切速率 5S^{-1} 下的测量，在剪切速率 5S^{-1} 下经过 300S 剪切时间后的表观粘度比在剪切速率 5S^{-1} 下经过 10S 剪切时间后所测量的表观粘度高 0 - 1000、优选 200 - 600mPaS。专业人员一般能够通过许多常规的试验，例如

添加合适的流变助剂，如交联的聚合物微粒(如参见 EP - A - 38127)、细碎的硅石、阴离子型聚丙烯酸酯树脂、叶硅酸盐等来调节适用于流水线涂布的任意底层涂料，使其粘度行为符合上述条件。在本发明方法步骤(1)中所使用的底层涂料可以是水基的或非水基的。适用于流水线汽车涂饰、含有片状颜料特别是铝颜料和/或珠光颜料的底层涂料长期以来已为人们所知，并且也有多种形式的商品，这里就不需详述。水基底层涂料例如在 EP - A - 38127 中有介绍，非水基底层涂料例如在 US - A - 4,220,679 中有介绍。

本发明的方法特别适用于具有相对暗色调(例如金刚黑)的多层特效涂层的涂布和修补，以及具有浅色调(例如银色)的多层特效涂层的涂布和修补。

本发明中重要的一点是步骤(1)得到的底涂层是专由静电喷涂法进行涂布的。在静电喷涂中，到达底材的喷涂涂料的量要比在气动涂布工艺中的大得多。这样的结果是可以降低喷涂室中环流空气的速度，而且只有较少量的过度喷涂涂料需要进行再加工处理。另外，如果底涂层是专由静电喷涂法进行涂布，那么涂布多层特效涂层所需的涂布设备也将大大简化。用静电喷涂对含有片状颜料的涂料进行涂布的方法为专业人员所熟知，因此这里不需多述。

本发明中重要的一点是在步骤(2)和/或步骤(5)中实施的修补是用喷涂法进行的，其中所产生的喷射流由涂料液滴组成并具有下列特征：

- 至多 40 %、优选 10 - 30 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 $20\ \mu\text{m}$ 的直径，并且至少 5 %、优选 10 - 30 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 $60\ \mu\text{m}$ 的直径，

- 至少 20 %、优选 30 - 50 % 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度，并且至多 30 %、优选 0 - 20 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度，和

- 经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴

具有的动量至少为 $4 \times 10^{-5} \text{gcm s}^{-1}$ ，优选为 $6 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{gcm s}^{-1}$ ，

涂料液滴的直径和速度是用 Doppler 相风速风向测定法测定的。

只有在步骤(2)和/或步骤(5)的修补过程中采用前述形式的喷涂方法，涂饰漆上被修补的地方才不会由于颜色和/或光泽度的差别而被识别，虽然起始涂布底涂层中最后一道喷涂工序是用静电喷涂而不是用气动涂布工艺进行的。

其中喷射流中的涂料液滴满足前述的各种限定的喷涂例如可使用已成为商品的 HVLP(高容低压)喷射枪来进行。喷射流中涂料液滴的直径、速度以及动量主要取决于涂料的射流速率、雾化空气的量和雾化空气的压力、涂料的粘度和喷嘴的几何形状。例如，降低涂料的射流速率会导致涂料液滴直径的减小和涂料液滴速度的增大。雾化空气压力的增加同样会导致涂料液滴直径的减小和涂料液滴速度的增大。如果涂料射流速率增加或雾化空气压力下降，将引起涂料液滴直径增加和涂料液滴速度下降。知道了这些内在关系，并且采用 Doppler 相风向风速测定法可确定涂料液滴的直径和速度，专业人员能够仅仅通过一些调整性试验就了解掌握本发明的方法。有关 Doppler 相风向风速测定法的介绍可见 W. D. Bachalo 和 M. J. Houser, OPTICAL ENGINEERING/September/October 1984/Vol. 23 No. 5, 583-590 页。

实施本发明方法时采用的其它条件参数，例如烘烤温度和烘烤时间，与专业人员所熟知的条件是一致的，这里不需再述。类似的情况也适用于在步骤(3)和(6)中可用到的透明涂料。它们可以有有机溶液或水溶液或粉末涂料的形式使用。

在后面的实施例中将对本发明做更详细的说明。除非特别指明，所有的百分数和份数都以重量计。

一种商品化的含有聚酯树脂、聚氨酯树脂、密胺树脂和铝颜料的水基底层涂料(FW 54 - 7690, BASF Lacke and Farben AG)具有的固含量为 24wt%，在 23 °C 下用一旋转粘度计(Viscolab,

Physike)测定具有下列流变数据:

- 在 1000S^{-1} 剪切速率下经过 6S 剪切时间后的表观粘度:
97mPaS

- 在 1000S^{-1} 剪切速率下经过 300S 剪切时间后的表观粘度:
88mPaS

- 在 5S^{-1} 剪切速率下经过 10S 剪切时间后的表观粘度: 415mPaS

- 在 5S^{-1} 剪切速率下经过 300S 剪切时间后的表观粘度: 443mPaS

(在 1000S^{-1} 剪切速率下经过 300S 预剪切后立刻进行 5S^{-1} 剪切速率下的测量), 将该底层涂料用静电喷涂法喷涂到已涂有一层电沉积涂层和一层填料涂层的钢质试验面板上, 采用一次喷涂过程, 得到的干膜厚度为 $13 - 14\ \mu\text{m}$ (仪器: Esta Behr TOS 304, 外部进料; 漏斗: Behr 1601 0010; 导向空气: 0.6bar (标准温度压力下 120 l/min); 转速: 28,000 转/分; 距离: 300mm; 电压: 80kv; 射流速率: 150ml/min).

由此得到的底涂层膜经中间干燥(10min, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)后, 被涂布上一种含有聚丙烯酸酯树脂基料和蜜胺树脂交联剂的商品化透明涂料(透明涂料的干膜厚度: $50\ \mu\text{m}$), 然后将底涂层和透明涂层在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 20 分钟.

为了模拟这种双层特效涂层的修补, 将被涂布的试验面板的一半用胶带覆盖粘牢, 另一半用砂纸(800)湿法打磨. 然后, 用一 HVLP 喷涂枪(De Vilbiss GFHV-511, 制造商: De Vilbiss; 罩: No. 152 气罩, EY7 喷嘴; 雾化压力: 0.4bar, 在气罩中测定; 喷涂距离: 距底材 30cm)首先(第一次交叉过程)喷涂起始涂布的底层涂料, 干膜厚度为 $6 - 8\ \mu\text{m}$. 该过程中形成的喷射流的特征在于, 25 % 的经过一位于喷射流中央距喷嘴 300mm 的测量点的涂料液滴具有小于 $20\ \mu\text{m}$ 的直径和 15 % 的经过该测量点的涂料液滴具有大于 $60\ \mu\text{m}$ 的直径. 另外, 33 % 经过该测量点的涂料液滴具有小于 6m/s 的速度和 17 % 经过该测量点的涂料液滴具有大于 10m/s 的速度. 经过该测量点的涂料液滴的动量为 $6.8 \times 10^{-5}\text{gcmS}^{-1}$. 涂料液滴的直径和速度由 Doppler 相风向风速测定法测量.

经过 2 分钟的中间闪蒸时间后，将作为起始涂层的底层涂料再次用 LPHV 喷涂枪在上述条件下进行喷涂，得到的干膜厚度为 6 - 8 μm 。

由此得到的底涂层在经中间干燥(10 分钟， 80 $^{\circ}\text{C}$)后，被涂布上一层商品化的含有聚丙烯酸酯树脂基料和多异氰酸酯交联剂的透明涂料(干膜厚度： 45 μm)，然后在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下将底涂层和透明涂料涂层烘烤 30 分钟。

最后，剥去覆盖在一半起始涂层上的胶带，并将起始涂层与修补涂层进行比较。从颜色和光泽度上都看不出有差别。