

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680036464.1

[51] Int. Cl.

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 1 日

[11] 公开号 CN 101277770A

[22] 申请日 2006.9.29

[21] 申请号 200680036464.1

[30] 优先权

[32] 2005.9.29 [33] US [31] 11/238,476

[86] 国际申请 PCT/US2006/037872 2006.9.29

[87] 国际公布 WO2007/041228 英 2007.4.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.31

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 G·阿夫格纳基 M·布伦纳

M·希拉 V·帕施曼

B·沃卡勒克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 段家荣

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

用于制造多层涂层的方法

[57] 摘要

一种用于制造多层涂层的方法，其包括连续的步骤：1)将来自水性涂料组合物 A 的 $8 - 20 \mu\text{m}$ 厚的涂层施加到具有 EDC 底漆的基材上，2)将来自水性涂料组合物 B 的 $5 - 15 \mu\text{m}$ 厚的底涂层施加到前述所施加的涂层上，3)将透明涂层施加到所述底涂层上，4)共同固化所述的三个涂层，其中涂料组合物 A 和 B 彼此不同，和其中涂料组合物 A，以相应于颜料/树脂固体重量比为 $0.06 : 1 - 0.2 : 1$ 的比例，包含至少一种厚度为 $10 - 100\text{nm}$ 的金属小片颜料。

1. 一种用于制造多层涂层的方法，其包括连续的步骤：

1) 将来自水性涂料组合物 A 的 8-20 μm 厚的涂层施加到具有 EDC 底漆的基材上，

2) 将来自水性涂料组合物 B 的 5-15 μm 厚的底涂层施加到前述所施加的涂层上，

3) 将透明涂层施加到所述底涂层上，

4) 共同固化所述的三个涂层，

其中涂料组合物 A 和 B 彼此不同，和

其中涂料组合物 A，以相应于颜料/树脂固体重量比为 0.06:1-0.2:1 的比例，包含至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料。

2. 权利要求 1 的方法，其中由涂料组合物 A 和 B 所制造的双层涂层的总涂层厚度是 15-35 μm 。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中涂料组合物 A 的树脂固体包含聚氨酯树脂和 / 或是通过氨基甲酸乙酯基团的形成而可交联。

4. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述涂料组合物 B 的特征在于相应于在 280-380nm 波长范围大于 0.1% 的 UV 透射量和 / 或在 380-400nm 波长范围大于 0.5% 的 UV 透射量和 / 或在 400-450nm 波长范围大于 1% 的 UV 透射量的 UV 光可以穿透双层涂层结构，该双层涂层结构由以 1.5pbw 的涂料组合物 B 与 1pbw 三聚六亚甲基二异氰酸酯-多异氰酸酯，按树脂固体重量比计，产生的混合物所施加的 10 μm 厚的层和涂料组合物 B 自身所施加的 5 μm 厚的层组成。

5. 前述权利要求中任一项的方法，其中所述具有 EDC 底漆的基材选自汽车车体和汽车车体零件。

6. 涂覆有根据前述权利要求中任一项的方法所制造的多层涂层的基材。

用于制造多层涂层的方法

技术领域

本发明涉及一种用于制造多层涂层的方法。

现有技术

通常,汽车涂层由单独烘烤的电沉积涂料(EDC)底漆(primer),施加其上的并且通常 20-35 μm 厚的单独烘烤的二道底漆层(填料层)和施加其上的面漆组成,该面漆包含湿对湿施加的着色和/或赋予特殊效应的底涂层(base coat layer),通常 10-25 μm 厚,和保护性的赋予光泽的透明涂层。总的二道底漆加上底涂层的厚度通常是 30-60 μm 。

期望降低二道底漆层和底涂层的总厚度并且避免二道底漆层的施加和其单独的烘烤。

用于制造装饰的多层涂层的方法从 WO97/47401 和 U.S.5976343 中是已知的,该方法允许取消二道底漆层的施加和单独烘烤,其当然减少了涂覆材料的消耗和总层厚。这些方法具有共同的事实,即包含第一个改性的水性底涂层、第二个未改性的水性底涂层和透明涂层的多层涂层结构是通过包括将这三个被施加到烘烤过的 EDC 底漆上的涂层共同固化的湿对湿对湿的方法而被施加的。实际上,这些方法使用两种底涂层来得到将总层厚度显著的降低到比常规二道底漆和底漆低大约 15-25 μm 。在这些方法中的改性水性底涂层是通过将未改性的水性底漆与一种混合组分进行混合而制造的,并且其目的是取代常规的二道底漆的作用。WO97/47401 推荐作为混合组分加入的是多异氰酸酯交联剂,而 U.S.5976343 描述了加入聚氨酯树脂。

从 WO97/47401 和 U.S.5976343 中已知的方法的缺点是不太可能来制造可靠色调(color shade)的多层涂层(“问题色调”)。其原因是在没有二道底漆层存在时,作为自然光的一种成分的 UV 光(UV 辐射)穿过施加到 EDC 底漆上的涂层至 EDC 底漆的表面到了一种显著的程度,并引起该 EDC 底漆的降解。

与无二道底漆的多层涂层制造相关的色调问题是那些,尽管其(类似于无问题色调)具有对观察者而言不透明的涂层,但是允许不许可的大量

的 UV 光来穿透由透明涂层、未改性的水性底涂层和改性的水性底涂层组成的多层结构而到达 EDC 底漆表面并对该 EDC 层造成长期的损害。这样的问题色调被发现存在于单(普通)色调和特殊效应色调二者中。具体的实例,特别是可以在具有基于酞菁颜料的深蓝单色调水性底漆和具有特殊效应色调的水性底漆中(例如,深蓝金属色调或浅金属色调例如特别是银色调)和在颜料组分中包含比例提高的,例如 50 重量%或更多云母颜料(以涂覆的,特别是金属氧化物涂覆的云母为基础的特殊效应颜料)的具有特殊效应色调的水性底漆中被发现。在问题色调的情况下,UV 光可以穿透所述的多层涂层结构,例如,达到一种超出规定的 UV 透射水平的程度并到达 EDC 层。

汽车制造商的说明书规定,例如,通过车体全部外表面区域内的底涂层的 UV 透射量应当在 280-380nm 波长范围总计低于 0.1%,在 380-400nm 波长范围总计低于 0.5%,和在 400-450nm 波长范围总计低于 1%。不许可量的穿透到 EDC 层的 UV 光的可能的不期望的长期后果是该 EDC 层的粉化和该多层涂层在所涂覆基材的使用期内分层。

替代地,所述改性的和/或未改性的水性底涂层可以以整体更高的层厚度而施加,该厚度足以阻止足够程度的 UV 光到达 EDC 底漆。但是,这将在高总膜厚方向的技术退步。

在透明涂层或底涂层中使用 UV 吸收剂是例如从 U.S.5574166 和 WO94/18278 中已知的,并且是分层问题的一种解决办法。但是由于 UV 吸收剂的迁移倾向和 UV 吸收剂的逐渐降解以及由于成本原因,在底涂层和/或透明涂层中的 UV 吸收剂不能用到很大的程度。

其它从 EDC 方面解决分层问题的解决办法是从 EP0576943A1、U.S.6368719、U.S.2003/0054193A1 和 U.S.2003/0098238A1 中已知的,这些公开了由于特别选择的粘合剂或由于合适的添加剂的加入而抗 UV 光作用的 EDC 涂料组合物的使用。这不可避免的限制了该 EDC 组合物,这样就可能必须进行相关的其它技术性能的让步,例如防腐性能。

已经发现如果将厚度为 10-100nm、包含少量的至少一种金属小片(platelet)颜料(金属片状颜料)的水性涂料组合物的第一薄涂层、水性底漆的第二涂层和透明涂层以湿对湿对湿施加并共同烘烤,则制造具有低总涂层厚度而无需常规的二道底漆层的单独烘烤的多层涂层和能够充分地防止到达 EDC 底漆的 UV 光的长期的损害是可能的。

发明概述

本发明涉及一种用于制造多层涂层的方法，其包括连续的(successive)步骤：

1) 将来自水性涂料组合物 A 的 8-20 μm 厚的涂层施加到具有 EDC 底漆的基材上，

2) 将来自水性涂料组合物 B 的 5-15 μm 厚的底涂层施加到前述所施加的涂层上，

3) 将透明涂层施加到所述底涂层上，

4) 共同固化所述的三个涂层，

其中涂料组合物 A 和 B 彼此不同，和

其中涂料组合物 A，以相应于颜料/树脂固体重量比为 0.06:1-0.2:1 的比例，包含至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料。

具体实施方式

在根据本发明的方法中，涂覆常规的具有 EDC 底漆的基材。特别是，所述基材是具有 EDC 底漆，尤其是阴极电沉积(CED)涂层的汽车车体或汽车车体零件。具有 EDC 底漆的基材的制造对本领域技术人员而言是已知的。这里对于所述 EDC 底漆的选择没有限制；特别的，由于长期曝露于 UV 光而会被损害的 EDC 底漆也是合适的。

首先，将水性涂料组合物 A 的 8-20 μm 范围加工膜厚涂层施加到具有 EDC 底漆的基材，然后施加 5-15 μm 的加工膜厚的水性涂料组合物 B 的底涂层。由涂料组合物 A 和 B 所制造的双层涂层总涂层厚度是例如 15-35 μm 。每个单独的涂层的膜厚以及作为结果的总膜厚尤其取决于色调；汽车制造商对各自的膜厚的要求以所谓的加工膜厚(其是在汽车最初涂覆加工中整个车体所期望的平均膜厚)来表述，其涉及到用于实现在基材上期望的色调和实现技术性能(例如抗碎石性)所需的每个色调的膜厚以及涉及到相关涂料组合物的经济使用，即使用尽可能薄的膜。8-20 μm 范围膜厚的涂料组合物 A 的涂层和 5-15 μm 膜厚的涂料组合物 B 的涂层满足涂覆相关的涂覆基材例如汽车车体的需要。特别是，这意味着所规定范围内的具体值代表了各自涂层的加工膜厚。

在本说明书和权利要求中所示的涂层的膜厚(层厚度，涂层厚度)在

每种情况中指的是干膜厚。

所述的涂料组合物 A 是具有例如 12-35 重量%，优选 15-30 重量%的固体含量的水性涂料组合物。该固体含量是由树脂固体，颜料成分（包括厚度为 10-100 nm 的金属小片颜料），任选的包含的填料（补充剂）和任选的包含的非挥发性添加剂而形成。所述树脂固体是由粘合剂固体和任选的包含于涂料组合物 A 中的交联剂（一种或多种）的固体成分构成。除了一种或多种粘合剂之外，所述的粘合剂固体还任选的包含涂料组合物 A 中包含的反应性稀释剂。

用在本说明书和权利要求书中的术语“颜料成分”意思是包含在没有填料的涂料组合物中全部颜料的总和。此处使用的术语“颜料”如同在 DIN 55944 中的含义一样并包括，除了特定的效应颜料，无机白色、彩色和黑色颜料和有机的彩色和黑色颜料。因此，与此同时，DIN 55944 区分了颜料和填料。

为了简便，所述水性涂料组合物 A 在本说明书和权利要求中被提及为涂料组合物 A。该涂料组合物 A 为特别制造的涂料组合物，并且尤其不是由涂料组合物 B 通过与掺加组分（例如着色的或未着色的粘合剂，着色的或未着色的多异氰酸酯制剂或颜料糊）相混合而制造的涂料组合物。

除了水，树脂固体，颜料成分，任选的填料和任选的有机溶剂，涂料组合物 A 还可以包含常规的涂料添加剂。

涂料组合物 A 的树脂固体可以包含一种或多种粘合剂。实例包括聚酯，聚氨酯和(甲基)丙烯酸共聚物树脂，还包括衍生自这些粘合剂种类的混合粘合剂。优选的，涂料组合物 A 的树脂固体包含聚氨酯树脂和 / 或是通过氨基甲酸乙酯基团的形成而可交联的树脂固体。通过氨基甲酸乙酯基团的形成而可交联的树脂固体通常包含至少一种羟基官能团的粘合剂和至少一种多异氰酸酯交联剂；例如包含对应于羟基值为例如 10-180mgKOH/g 的粘合剂固体的一种或多种羟基官能团粘合剂，并且粘合剂固体和多异氰酸酯交联剂的固体重量比是例如 1:1-10:1。

包含在所述树脂固体中的粘合剂和 / 或交联剂是离子和 / 或非离子的、优选阴离子和 / 或非离子所稳定的。阴离子稳定优选通过至少部分中和的羧基基团来实现，而非离子稳定优选通过侧部或端部的聚环氧乙烷单元而实现。

用在本说明书和权利要求中的术语“聚氨酯树脂”不排除正被讨论的聚氨酯树脂还可以在该聚合物主链上包含除了氨基甲酸乙酯基团的基团，例如特别是酯基和/或脲基。替代的，术语“聚氨酯树脂”当然还特别的包括聚氨酯树脂，该聚氨酯树脂包含聚酯多元醇结构单元和/或脲基，其中后者可以例如通过异氰酸酯基团与水或/或聚胺的反应而形成。

术语“多异氰酸酯交联剂(一种或多种)”并不限于“游离多异氰酸酯或多种游离多异氰酸酯”的意思，而还替代的包括封端的多异氰酸酯或多种封端的多异氰酸酯。所述的多异氰酸酯(一种或多种)因此包含一种或多种游离多异氰酸酯、一种或多种封端多异氰酸酯或一种或多种游离多异氰酸酯与一种或多种封端多异氰酸酯的组合。游离多异氰酸酯是优选的。

所述多异氰酸酯包含二和/或多个异氰酸酯，该二和/或多个异氰酸酯具有脂肪族的、脂环族的、芳脂族和/或较少优选的芳族连接的异氰酸酯基团。

所述多异氰酸酯在室温下是液体或者以有机溶液而存在；这里该多异氰酸酯在 23℃表现出一一般为 0.5-2000mPa·s 的粘度。所述的以游离或潜在(封端的，热再解离的)的异氰酸酯基团形式而存在的多异氰酸酯的异氰酸酯含量通常为 2-25 重量%，优选为 5-25 重量%(以 NCO 来计算)。

二异氰酸酯的实例是 1,6-己二异氰酸酯、四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和环己烷二异氰酸酯。

多异氰酸酯的实例是在键合到异氰酸酯基团的残基中包含杂原子的那些。这些的实例是包含碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲二酮基团(uretidione)、氨基甲酸乙酯基团、酰化脲基团或缩二脲基团的多异氰酸酯。该多异氰酸酯优选具有高于 2 的异氰酸酯官能团，例如通过上述二异氰酸酯的二聚或三聚作用所制造的脲二酮或异氰脲酸酯类型的多异氰酸酯。进一步的实例是通过上述二异氰酸酯与水反应所制造的包含缩二脲基团的多异氰酸酯或通过与多元醇反应所制造的包含氨基甲酸乙酯基团的多异氰酸酯。

尤其特别适合的是例如基于 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或二环己基甲烷二异氰酸酯的“涂料多异氰酸酯”。基于这些二异氰酸

酯的“涂料多异氰酸酯”意思是本身已知的包含缩二脲、氨基甲酸乙酯、脲二酮和 / 或异氰脲酸酯基团的这些二异氰酸酯的衍生物。

如上面已经提到的,所述的多异氰酸酯可以以封端的形式使用,虽然这不是优选的。它们可以用常规的封端剂进行封端,其可以和例如醇类、肟类、胺类和 / 或 CH-酸性化合物在热作用下解封。

封端或优选的游离多异氰酸酯可以就这样或者作为含水和 / 或有机溶剂的制剂而使用,其中在游离多异氰酸酯的情况下,不使用水和具有活性氢的有机溶剂。例如,用水可混溶的有机溶剂或溶剂混合物将多异氰酸酯进行预稀释是可取的。在这种情况下,优选使用相对于异氰酸酯基团为惰性的溶剂,尤其是在使用优选的游离多异氰酸酯的情况下。不包含任何活性氢的溶剂的实例是例如,醚类例如二甘醇二乙醚、二丙二醇二甲醚;乙二醇醚酯类例如乙二醇一丁醚乙酸酯、二甘醇一丁醚乙酸酯、甲氧基丙基乙酸酯;和 N-甲基吡咯烷酮。

同样合适的是亲水的多异氰酸酯,其可以通过足够数量的离子基团和 / 或通过端接的或侧接的聚醚链而在水相中稳定。亲水多异氰酸酯是市售品,例如 Bayer 在 Bayhydur®的名称下的市售品。

涂层组合物 A 包含至少一种金属小片颜料,其厚度为 10-100nm,相应于颜料/树脂固体重量比的比例为 0.06:1-0.2:1。在涂料组合物 A 中至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料的这种含量是造成仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量,UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的原因。应当注意的是,在涂料组合物 A 中即使这种少量的至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料足以保证仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量,UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构。

所述 UV 透射量可以这样测量,将相应的由涂料组合物 A 和 B 所施加的涂层结构施加到 UV 光透过的载体例如石英玻璃片上,并使用相应的未被涂覆的、UV 光透过的载体作为参比,在相应的波长范围中测量所述的 UV 透射量。

10-100nm、优选地 20-80nm 厚的金属小片颜料是特殊效应颜料,平均颗粒直径例如是 5-30 μ m、优选地 5-20 μ m,特别地包括铝。术语“平均

颗粒直径”指的是通过激光衍射所确定的 d50 值(50%的颗粒具有高于平均颗粒直径的颗粒直径并且 50%的颗粒具有低于平均颗粒直径的颗粒直径),例如可以从例如铝小片颜料制造商的技术文件来推断。10-100nm 厚的金属小片颜料例如通过真空沉积或者超薄研磨特别的铝砂(grit)而制造。10-100nm 厚的金属小片颜料可以是未钝化的或者钝化的。钝化类型是例如磷酸化的(phosphated)、铬酸化的(chromated)或涂覆有硅-氧网络。优选使用钝化类型。

这种 10-100nm 厚的金属小片颜料是市售可得的,钝化和未钝化形式两者。这种金属小片颜料的实例是以下述商品名销售的金属颜料: Metalure®、Platindollar®和 Hydroshine®(在各自情况中获自 Eckart)、Metasheen®(获自 Wolstenholme)、Starbrite®(获自 Silberline)和 Decomet®(获自 Schlenk)。

涂料组合物 A 的颜料成分可以排他地包括至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料,或者,它还可以包括除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的一种或多种颜料,出于色彩的原因。然而,在后一情况中,存在着以下限制:将要选择这种除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料的性质和/或在涂料组合物 A 中的比例使得双层涂层,以高于其黑色/白色不透明性(黑色/白色遮盖力)的层厚度从涂料组合物 A 施加并且外涂覆有 35 μ m 的透明涂层,表现出亮度 L*(根据 CIE L*a*b*, DIN6174)为至少 80 单位,其是在相对于垂线(表面法线)为 45 度的照射角和相对于镜面(镜面反射)为 15 度的观测角下测量的。对于本领域技术人员来说将清楚的是并且将不需要指出:用于本发明的方法的应用中的透明涂层将在这种情况下使用。

术语“黑色/白色不透明性”被用于本说明书和权利要求书中。它指的是其中涂覆有所述涂料组合物的黑色和白色图的黑色和白色区域的对比度不再视觉上可辨时的涂料组合物的干涂层厚度(基于 5 个单独个体的评估确定的平均值)。遵照 ISO 6504-3:2006 (E) (方法 B),为了确定这样的涂层厚度,将要研究其黑色/白色不透明性的涂料组合物可以以楔形施加到黑色和白色图上并干燥或硬化。

如果,出于色彩的原因,涂料组合物 A 包含一种或多种除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料,即使有的话,所述颜料仅仅是次要地造成仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波

长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量, UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的原因。相反地, 这种效果基本上是由于至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料的含量所实现的。换言之, 一种或多种除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料(其可能出于色彩的原因任选地含于涂料组合物 A 中)的性质和/或比例, 除了上述限制外, 还受到限制, 使得仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量, UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的效果, 不是由于, 或者不仅仅由于, 除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料的存在引起的, 并且还不与可能含于涂料组合物 A 中的填料相互作用。

除了至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外, 可任选地含于涂料组合物 A 中的颜料, 可以例如是其它特殊效应颜料和/或选自白色、彩色和黑色颜料的颜料。如果涂料组合物 A 包含一种或多种其它的除了至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料, 总的颜料/树脂固体重量比为大于 0.06:1 到 0.4:1, 优选地小于 0.3:1。

除了至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的特殊效应颜料的实例常规的颜料, 该颜料赋予涂层取决于观察角度的随角异色和/或随角异光(color and/or lightness flop), 例如非漂浮型金属颜料(例如铝, 铜或其它金属的, 具有较高的小片厚度, 例如范围为大于 100 至 500nm)、干涉颜料, 例如金属氧化物涂覆的金属颜料, 例如氧化铁涂覆的铝, 被涂覆的云母, 例如二氧化钛涂覆的云母, 石墨增效颜料(graphite effect-imparting pigments), 片状氧化铁, 液晶颜料, 涂覆的氧化铝颜料, 和涂覆的二氧化硅颜料。所述非漂浮型铝颜料为本领域技术人员所知; 它们可以是钝化的, 例如通过所谓的磷酸化处理(phosphating)(用磷酸和/或磷酸衍生物进行处理)、铬酸化(chromating)处理或者具有硅-氧网络的涂层。通过磷酸化钝化的市售可得的非漂浮型铝小片颜料的实例是由 Eckart-Werke 公司以“STAPA Hydrolac®”名称销售的非漂浮型铝小片颜料。通过铬酸化处理钝化的市售可得的非漂浮型铝小片颜料的实例是由 Eckart-Werke 公司以“STAPA Hydrolux®”名称销售的非漂浮型铝小片颜料。涂覆有硅-氧网络的市售可得的非漂浮型铝小片颜料的实例是由 Eckart-Werke 公司以“STAPA IL Hydrolan®”名称销售的非漂浮型铝小片

颜料和由 Schlenk 公司以“Aquamet® CP”名称销售的非漂浮型铝小片颜料。

白色、彩色和黑色颜料的实例是本领域技术人员已知的常规的无机或有机颜料，例如二氧化钛，氧化铁颜料，炭黑，偶氮颜料，酞菁颜料，喹吖啶酮颜料，吡咯并吡咯颜料和卟系颜料。

根据本发明所述的方法通常用来连续地在包括多个例如 10-15 个色调的色调程序中涂覆基材，即使用相应数目的不同颜色的涂料组合物 B。但是，不必使用同样数目的不同着色的涂料组合物 A；相反地，更少数目的例如单个的或少数例如 2-5 个不同着色的涂料组合物 A 通常是足够的。

涂料组合物 A 还可以包含一种或多种填料，例如基于树脂固体，比例至多为 20wt%。然而，如同除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料一样，存在着以下限制：将要选择(一种或多种)填料的性质和在涂料组合物 A 中的比例，使得双层涂层，以高于其黑色/白色不透明性的层厚度从涂料组合物 A 施加并且外涂覆有 35 μ m 的透明涂层，表现出亮度 L^* (根据 CIEL*a*b*, DIN6174)为至少 80 单位，其是在相对于垂线为 45 度的照射角和相对于镜面为 15 度的观测角下测量的。所述填料不构成涂料组合物 A 的颜料成分的部分。实例是硫酸钡、高岭土、滑石、二氧化硅、层状硅酸盐及其任何的混合物。

如果，涂料组合物 A 包含一种或多种填料，即使有的话，所述填料仅仅是次要地造成仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量，UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的原因。相反地，这种效果基本上是由于至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料的含量所实现的。换言之，一种或多种填料(其可能含于涂料组合物 A 中)的性质和/或比例，除了上段中所述的限制外，还受到限制，使得仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量，UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的效果，不是由于，或者不仅仅由于颜料的存在引起的，并且还不与可能含于涂料组合物 A 中的除了厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以外的颜料相互作用。

除了至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料以及任选的另外的

特殊效应颜料之外,其它任选地包含于所述涂料组合物 A 的颜料成分中的颜料通常是被研磨的。研磨可以在本领域技术人员已知的常规装置中进行。通常,研磨是在一定比例的粘合剂中或在特定的研磨树脂(糊树脂)中进行。然后用剩余比例的粘合剂或糊树脂来完成配方。

至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料和任选的另外的特殊效应颜料未被研磨,但是通常最初以市售的糊状形式引入,任选地,结合优选的水可混溶的有机溶剂和任选的添加剂,然后与一种或多种粘合剂进行混合。厚度为 10-100nm 的金属小片颜料和任选的另外的特殊效应颜料以粉末形式可以首先用优选水可混溶的有机溶剂和任选的添加剂进行加工来产生一种糊状物。

涂料组合物 A 的水含量是例如 60-88 重量%。

水性涂料组合物 A 可以,例如以 0-20wt%的比例包含常规的溶剂。这样的溶剂的实例是醇类,例如丙醇、丁醇、己醇;二元醇醚类或酯类,例如二甘醇二 C1-C6 烷基醚、二丙二醇二 C1-C6 烷基醚、乙氧基丙醇、乙二醇一丁醚;二醇类,例如乙二醇和/或丙二醇以及它们的二或三聚物;N-烷基吡咯烷酮,例如 N-甲基吡咯烷酮;酮类,例如甲基乙基酮、丙酮、环己酮;芳族或脂族烃类,例如甲苯、二甲苯或线性或支化的脂族 C6-C12 烃类。

水性涂料组合物 A 可以包含常规量的常规添加剂,例如,相对于它们的固体含量,0.1-5wt%的常规添加剂。实例是消泡剂、润湿剂、助粘剂、催化剂、匀染剂、防堵孔剂、增稠剂和光稳定剂例如 UV 吸收剂和/或 HALS 型化合物(HALS,受阻胺光稳定剂)。如果涂料组合物 A 包含光稳定剂,则这些稳定剂决不是单独造成仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量,UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的原因。特别是对于其耐久性,这种效果反而是通过涂料组合物 A 的至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料的含量来实现的。

涂料组合物 B 是水性底漆,例如在汽车车体和车体零件的底漆/透明涂层双层涂层的制造中常规的水性底漆。在本说明书和权利要求中,简要起见,水性涂料组合物 B 还被称为涂料组合物 B 或水性底漆 B。

水性底漆 B 具有例如 10-40 重量%,优选 15-30 重量%的固体含量。

颜料成分与树脂固体的重量比是例如 0.05:1-0.6:1。除了水之外，树脂固体成分包含粘合剂(一种或多种)、任选的的糊树脂(一种或多种)和任选的的交联剂(一种或多种)、颜料(一种或多种)、任选的的填料(一种或多种)和任选的的有机溶剂(一种或多种)，它们通常还包含常规的添加剂(一种或多种)。

水性底漆 B 包含离子和 / 或非离子稳定的粘合剂体系。这些体系优选是阴离子和 / 或非离子稳定的。阴离子稳定优选是通过粘合剂中至少部分中和的羧基基团而实现，而非离子稳定优选是通过粘合剂侧部或端部的聚环氧乙烷单元而实现。水性底漆 B 可以通过共价键的形成而可以物理干燥或可交联的。通过共价键形成而可交联的水性底漆 B 可以是自交联的或外交联的体系。

水性底漆 B 包含一种或多种常规的成膜粘合剂。如果所述的粘合剂不是自交联的或物理干燥的，则它们还可以任选的的包含交联剂。可以使用的成膜粘合剂的实例是常规的聚酯、聚氨酯、(甲基)丙烯酸共聚物和衍生自这些种类的树脂的混合树脂。任选的的被包含的交联剂的选择(以本领域技术人员熟悉的方式)取决于所述粘合剂的官能团，即以它们具有与所述粘合剂的官能团互补的反应性官能团这样的方式选择交联剂。这样的在所述粘合剂和交联剂之间的互补官能团的实例是：羧基/环氧基，羟基/甲醇醚和 / 或甲醇(甲醇醚和 / 或甲醇优选作为氨基塑料树脂，特别是三聚氰胺树脂的可交联的基团)。

水性底漆 B 包含常规的颜料，例如特殊效应颜料和 / 或选自白色、彩色和黑色颜料的颜料。水性底漆 B 优选地不包含任何厚度为 10-100nm 的金属小片颜料。然而，如果其包含的话，所述颜料的比列低于 0.06:1 的相应于颜料/树脂固体重量比的比例。

特殊效应颜料的实例与上述可被用于涂料组合物 A 中的特殊效应颜料的实例相同。

白色、彩色和黑色颜料的实例是本领域技术人员已知的常规的无机或有机颜料，例如二氧化钛，氧化铁颜料，炭黑，偶氮颜料，酞菁颜料，喹吖啶酮颜料，吡咯并吡咯颜料和茚系颜料。

特别的，水性底漆 B 是具有问题色调的那些，即水性底漆 B 的区别特征在于对应于在 280-380nm 波长范围中大于 0.1% 的 UV 透射量和 / 或在 380-400nm 波长范围大于 0.5% 的 UV 透射量和 / 或在 400-450nm 波

长范围大于 1% 的 UV 透射量的 UV 光可以穿透双层涂层结构,该双层涂层结构由以 1.5 pbw(重量份)水性底漆 B 与 1 重量份的三聚六亚甲基二异氰酸酯-多异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯-异氰脲酸酯)[trimeric hexane diisocyanate - polyisocyanate (hexane diisocyanate - isocyanurate)],按树脂固体重量比计,所制造的混合物所施加的 10 μ m 厚的层和水性底漆 B 自身所施加的 5 μ m 厚的层组成。

换句话说,具有问题色调的水性底漆 B 具有如此低量的颜料淀积(颜料成分与树脂固体含量的重量比)和 / 或这样的颜料成分,以至于依靠所述颜料构成的类型和比例,对应于在 280-380nm 波长范围大于 0.1% 的 UV 透射量和 / 或在 380-400nm 波长范围大于 0.5% 和 / 或在 400-450nm 波长范围大于 1% 的 UV 透射量的 UV 光可以穿透双层涂层结构,该双层涂层结构由以 1.5 重量份水性底漆 B 与 1 重量份的三聚六亚甲基二异氰酸酯-多异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯-异氰脲酸酯),按树脂固体重量比计,所制造的混合物所施加的 10 μ m 厚的层和水性底漆 B 自身所施加的 5 μ m 厚的层组成。

Bayer 的 Desmodur® N 3600 是市售的可以使用的例如上文中的三聚六亚甲基二异氰酸酯-多异氰酸酯。

具有问题色调的水性底漆 B 因此具有非常低量的颜料淀积和 / 或颜料成分而不具有或具有非常小比例的有效减少 UV 透射量的颜料。这样具有问题色调的水性底漆 B 在具有单色调和具有特殊效应色调二者的水性底漆 B 中都可以发现。具体的实例可以在具有基于酞菁颜料的深蓝单色调的水性底漆 B 和具有特殊特效色调的水性底漆 B 例如深蓝金属色调或浅金属色调(例如特别是银色调)以及具有在颜料成分中包含提高比例(例如 50 重量%或更高)的云母颜料(基于涂覆的,特别是金属氧化物涂覆的云母的特殊效应颜料)的特殊特效色调水性底漆 B 中发现。具有浅金属色调或作为浅金属色调特定子群的银色色调的水性底漆 B 是当以高于其黑色/白色不透明性的层厚度施加并在其上涂覆有 35 μ m 厚的透明涂层时表现出亮度 L*(根据 CIEL*a*b*, DIN6174)为至少 80 单位的涂料组合物,其是在相对于垂线为 45 度的照射角和相对于镜面为 15 度的观测角下测量的。

上述的 UV 透射量的测量可以在双层涂层中进行,该双层涂层结构由以 1.5 重量份水性底漆 B 与 1 重量份的三聚六亚甲基二异氰酸酯-多异

氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯-异氰脲酸酯),按树脂固体重量比计,所制造的混合物所施加的 10 μ m 厚的层和水性底漆 B 自身所施加的 5 μ m 厚的层组成。其被施加到 UV 光透过的载体例如石英玻璃片上,并且在相应的波长范围使用未涂覆的 UV 光透明载体作为参比来测量所述的 UV 透射量。

水性底漆 B 还可以包含例如相对于树脂固体含量 0-30 重量%的比例的一种或多种填料。所述的填料不构成水性底漆 B 的颜料成分的部分。实例是硫酸钡、高岭土、滑石、二氧化硅、层状硅酸盐或其任何的混合物。

所述的特殊效应颜料通常在最初时以常规的市售水性或非水性糊的形式,任选的与优选水可稀释的有机溶剂和添加剂相结合而引入,然后与水性粘合剂进行混合。粉状特殊效应颜料可以首先与优选水可稀释的有机溶剂和任选的的添加剂进行加工来产生一种糊状物。

白色、彩色和黑色颜料和 / 或填料可以例如是在部分的水性粘合剂中进行研磨的。研磨还可以优选在专门的水性糊树脂中进行。该研磨可以在本领域技术人员已知的常规装置中进行。然后与剩余部分的水性粘合剂或水性糊树脂结合来完成配料。

水性底漆 B 可以包含常规量的常规添加剂,例如,相对于它们的固体含量, 0.1-5wt% 的常规添加剂。实例是消泡剂、润湿剂、助粘剂、催化剂、匀染剂、防堵孔剂、增稠剂和光稳定剂例如 UV 吸收剂和 / 或 HALS 型化合物(HALS,受阻胺光稳定剂)。如果水性底漆 B 包含光稳定剂,则这些稳定剂决不是单独造成仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5%和在 400-450nm 波长范围低于 1%的 UV 透射量,UV 光能够穿透由涂料组合物 A 和 B 形成的涂层结构的原因。特别是对于其耐久性,这种效果反而是通过涂料组合物 A 的至少一种厚度为 10-100nm 的金属小片颜料的含量来实现的。

水性底漆 B 的水含量是例如 60-90 重量%。

水性底漆 B 可以包含常规的溶剂,例如以较少优选的小于 20 重量%,特别优选小于 15 重量%的比例。这些溶剂是常规的涂料溶剂,其可以源自例如所述的粘合剂的制造或者是被分别添加的。这样的溶剂的实例是醇类例如丙醇、丁醇、己醇;二元醇醚类或酯类例如二甘醇二 C1-C6 烷基醚、二丙二醇二 C1-C6 烷基醚、乙氧基丙醇、乙二醇一丁醚;二醇

类例如乙二醇和 / 或丙二醇以及它们的二或三聚物; N-烷基吡咯烷酮例如 N-甲基吡咯烷酮; 酮类例如甲基乙基酮、丙酮、环己酮; 芳族或脂族烃例如甲苯、二甲苯或线性或支化的脂族 C6-C12 烃类。

在根据本发明方法的加工步骤 1) 中, 所述的 EDC 底漆基材是使用水性涂料组合物 A 以干膜厚 8-20 μm 喷涂的。其优选使用静电辅助高速旋转雾化来进行。

然后, 优选在 20-25°C 空气温度下例如 30 秒到 5 分钟短暂闪蒸状态之后, 在根据本发明方法的加工步骤 2) 中将水性涂料组合物 B 以 5-15 μm 的干膜厚喷涂施加。这个喷涂施加优选是气动喷涂。取决于水性底漆 B 的颜料含量, 5-15 μm 的干膜厚度可以是低于黑色/白色不透明性的层厚度。如果是这样的话, 具有浅金属色调或银色色调的水性底漆 B 被优选使用, 即, 水性金属底漆, 当以高于其黑色/白色不透明性的层厚度施加并在其上涂覆有 35 μm 厚的透明涂层时, 表现出亮度 L^* (根据 CIEL*a*b*, DIN6174) 为至少 80 单位, 其是在相对于垂线为 45 度的照射角和相对于镜面为 15 度的观测角下测量的。

水性底漆 B) 的喷涂施加还优选是在 20-100°C 空气温度下例如 30 秒到 10 分钟短暂闪蒸状态之后进行, 在此之后, 以干膜厚例如 20-60 μm 来施加在根据本发明方法的加工步骤 3) 中所述的透明涂层。

全部已知的透明涂层原则上适于作为所述的透明涂层。可用的透明涂层是包含溶剂的单组分(单包装)或双组分(双包装)的透明涂料、水可稀释的单包装或双包装透明涂料、粉末透明涂料或水性粉末透明涂料浆体。

在任选的的闪蒸状态之后, 在根据本发明方法的加工步骤 4 中将所述的由涂料组合物 A 和 B 所施加的双层涂层和透明涂层共同固化, 例如通过例如 80-160°C 的目标温度进行烘烤。透明涂层可以提供另外的 UV 保护; 但是, 即使该透明涂层不具有 UV 吸收性能, UV 光能够穿透由涂料组合物 A、B 和透明涂层所形成的涂层结构而到达 EDC 底漆层, 仅仅根据在 280-380nm 波长范围低于 0.1%、在 380-400nm 波长范围低于 0.5% 和在 400-450nm 波长范围低于 1% 的 UV 透射量。

应当注意的是, 根据本发明方法生产的多层涂层的特征在于优异的外观。

下面的实施例举例说明本发明。

实施例

实施例 1 (多异氰酸酯组合物 1 的制备):

将 30pbw 的 N-甲基吡咯烷酮, 46pbw 的具有 NCO 值为 17.4 的基于 1,6-己二异氰酸酯的亲水脂族多异氰酸酯和 24pbw 的来自 Bayer 的 Desmodur® N 3600(具有 NCO 值为 23 的三聚 1,6-己二异氰酸酯)混合。

实施例 2 (多异氰酸酯组合物 2 的制备):

将 30pbw 的 N-甲基吡咯烷酮和 70pbw 的来自 Bayer 的 Desmodur® N 3600 混合。

实施例 3 (涂层剂 A1 的制备):

将 100pbw 下面的组合物和 10pbw 的多异氰酸酯组合物 1 进行混合:
12.2 pbw 的树脂固体(5.9 pbw 的聚酯聚氨酯树脂, 6.3 pbw 的聚酯丙烯酸酯树脂; 该树脂固体的羟基值是 38.5 mg KOH/g)

1.8 pbw 获自 Eckart 的 Hydroshine® WS 1001 (1.8 pbw 是指在产品 Hydroshine® WS 1001 中所含的铝小片颜料)

0.2 pbw 的二甲基乙醇胺

0.5 pbw 的消泡剂

0.6 pbw 的聚丙烯酸增稠剂

1.2 pbw 的聚丙二醇 400

12.8 pbw 的有机溶剂(7.3 pbw 的乙二醇一丁醚, 0.8 pbw 的 N-甲基吡咯烷酮, 2.3 pbw 的正丁醇, 2.4 pbw 的正丙醇)

68.4 pbw 的水。

实施例 4 (涂层剂 A' 的制备):

重复实施例 3, 区别是使用 1.8 pbw 获自 Eckart 的 Stapa Hydrolac® WH 68 代替 1.8 pbw 的 Hydroshine® WS 1001 (1.8 pbw 是指在产品 Hydrolac® WH 68 中所含的铝小片颜料)。

实施例 5 (涂层剂 A'' 的制备):

重复实施例 3, 区别是使用 5 pbw 的 Stapa Hydrolac® WH 68 代替 1.8 pbw 的 Hydroshine® WS 1001 (5 pbw 是指在产品 Hydrolac® WH 68 中所含的铝小片颜料)。

实施例 6(水性底漆 B 的制备):

制造下面组成的银着色的水性底漆 B2:

12.2 pbw 的树脂固体(5.9 pbw 的聚酯聚氨酯树脂, 6.3 pbw 的聚酯丙烯酸酯树脂; 该树脂固体的羟基值是 38.5 mg KOH/g)

4.1 pbw 的非漂浮型铝小片颜料(1.6 pbw 的 Stapa Hydrolac® WHH 2154; 1.5 pbw 的 Stapa Hydrolac® WHH 2156; 1.0 pbw 的 Stapa Hydrolac® WHH 44668; Hydrolac®, 获自 Eckart 的铝小片颜料; 在各自情况中的 pbw 是指 Hydrolac® 产品中所含的铝小片颜料)

0.2 pbw 的二甲基乙醇胺

0.5 pbw 的消泡剂

0.6 pbw 的聚丙烯酸增稠剂

1.2 pbw 的聚丙二醇 400

12.8 pbw 的有机溶剂(7.3 pbw 的乙二醇一丁醚, 0.8 pbw 的 N-甲基吡咯烷酮, 2.3 pbw 的正丁醇, 2.4 pbw 的正丙醇)

68.4 pbw 的水。

实施例 7 (涂层剂 B' 的制备):

将 100pbw 的水性底漆 B 与 10 pbw 的多异氰酸酯组合物 2 进行混合。

实施例 8 (涂层结构的 UV 透射量的测量):

将涂层剂 A、A'、A'' 和 B' 每个分别通过静电辅助高速旋转雾化施加到石英玻璃片上。

在室温下闪蒸 2 分钟之后, 以 5 μm 的膜厚气动喷涂水性底漆 B, 在 70°C 闪蒸 5 分钟并在 140°C 烘烤 15 分钟。然后, 光度测量来确定以这种方式涂覆的具有双层涂层结构的石英玻璃片的 UV 透射量(未涂覆的石英玻璃片在基准光束路径; 从被涂覆的一面进行 UV 照射)。

结果示于表 1 中。

表 1

具有层厚(μm)的 涂层结构	在以下波长范围中的 UV 透射量		
	280-380nm	380-400nm	400-450nm
10 μm A+5 μm B(本发明)	0-0.05% (好, 在 280-380nm 范围内低于 0.1%, 在 380-400nm 范围内低于 0.5%和在 400-450nm 范围内低于 1%)		
10 μm A'+5 μm B	0-1.8% (不好, 高于 0.1%)	1.8-1.9% (不好, 在 380-400nm 范围内高于 0.5%和在 400-450nm 范围内高于 1%)	
10 μm A''+5 μm B	0-0.06% (好, 低于 0.1%)	0.06-0.08% (好, 在 380-400nm 范围内低于 0.5%和在 400-450nm 范围内低于 1%)	
10 μm B'+5 μm B	0-0.5% (不好, 高于 0.1%)	0.5-0.6% (不好, 高于 0.5%)	0.5-0.6% (好, 低于 1%)

实施例 9 (多层涂层的制备):

将涂层剂 A、A'和 A''每个分别通过静电辅助高速旋转雾化以 10 μm 的干膜厚施加到具有 22 μm 厚的电镀预涂层的钢测试板上。

在 20°C 闪蒸 2 分钟之后, 以 5 μm 的膜厚气动喷涂水性底漆 B。在 20°C 闪蒸 5 分钟并在 80°C 再闪蒸 5 分钟以后, 对每个测试板喷涂商业二组分聚氨酯透明涂层(35 μm 的干膜厚), 在 20°C 闪蒸 5 分钟后, 在 140°C 目标温度下烘烤 20 分钟。使用获自 Byk-Gardner 的测量装置 Wavescan, 通过测量长短波来确定所获得的多层涂层的外观。

结果示于表 2 中。

表 2

涂层	短波	长波
A + B	12	3
A' + B	14	3
A'' + B	18	4