



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479049 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200780024645. 7

(22) 申请日 2007. 06. 29

(30) 优先权数据

102006030059. 9 2006. 06. 29 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/005792 2007. 06. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/000509 DE 2008. 01. 03

(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 H·鲍姆加特 B·奥斯特鲁普

M·李奇特 E·维戈纳

(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 11038

代理人 殷骏

(51) Int. Cl.

B05D 5/00 (2006. 01)

C09D 5/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7022748 B, 2006. 04. 04, 权利要求书.

审查员 马志锋

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法

(57) 摘要

在使用赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 和透明涂层材料 (B) 的情况下通过湿碰湿方法制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法, 该多层涂漆包括赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和透明面漆 (B), 其中所述涂层材料 (A) 通过单独制得含水的、结构粘性的粉末分散体 (A1), 使其与涂层材料 (A) 的其它组分 (A2) 混合, 并均化所获混合物 (A) 来制备, 该粉末分散体 (A1) 可通过自由基聚合固化、无挥发性有机化合物, 且包含作为分散相的固体和 / 或高粘性颗粒 (A11), 该颗粒 (A11) 在储存和应用条件下尺寸稳定且具有通过光子相关光谱测量的 80 ~ 750nm 的 z- 均粒径, 其包含基于 (A) 的量为 50 ~ 100 重量%的、玻璃化转变温度为 -70 ~ +50°C、烯属不饱和双键含量为 2 ~ 10 当量 /kg、和酸基团含量为 0.05 ~ 15 当量 /kg 的至少一种可自由基交联的粘合剂 (A111)。

1. 一种制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法, 该多层涂漆包括至少一个赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和至少一个透明面漆 (B), 其中,

(1) 将至少一种赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 施涂到未经涂覆或经涂覆的基材上,

(2) 干燥所获得的赋予颜色和 / 或效果的层 (A), 而不使其完全固化,

(3) 将至少一种透明涂层材料 (B) 施涂到经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 上, 和

(4) 至少使所获透明层 (B) 与赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 一起固化以获得赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和透明面漆 (B),

其特征在于, 如下制备赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 或者赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 的至少一种,

(5) 单独制得至少一种含水的、结构粘性的粉末分散体 (A1), 其通过自由基聚合反应可固化的且基本上或者完全无挥发性有机化合物并包含作为分散相的固体和 / 或高粘性颗粒 (A11), 该颗粒 (A11) 在储存和应用条件下尺寸稳定且具有借助光子相关光谱测得的 80 ~ 750nm 的 z- 均粒径, 其包含基于 (A) 的量为 50 ~ 100 重量%的、玻璃化转变温度为 -70 ~ +50°C、烯属不饱和双键含量为 2 ~ 10 当量 /kg 和酸基团含量为 0.05 ~ 15 当量 /kg 的至少一种可自由基交联的粘合剂 (A111),

(6) 使其与赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 的其它成分 (A2) 混合, 和

(7) 均化所获得的混合物 (A)。

2. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 的粘合剂 (A111) 具有 1000 ~ 50000 道尔顿的数均分子量。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 的粘合剂 (A111) 的烯属不饱和双键存在于选自如下的基团中, 即选自 (甲基) 丙烯酸酯-、乙基丙烯酸酯-、巴豆酸酯-、肉桂酸酯-、乙烯基醚-、乙烯基酯-、二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基- 或丁烯基的基团; 二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基- 或丁烯基的醚基团或者二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基- 或丁烯基的酯基团。

4. 如权利要求 3 的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 的粘合剂 (A111) 的烯属不饱和双键存在于 (甲基) 丙烯酸酯基团中。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 的粘合剂 (A111) 选自低聚的和聚合的环氧 (甲基) 丙烯酸酯、氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯和碳酸酯 (甲基) 丙烯酸酯。

6. 如权利要求 5 的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 的粘合剂 (A111) 为低聚的或聚合的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 的尺寸稳定颗粒 (A11) 具有借助光子相关光谱测得的 80 ~ 400nm 的 z- 均粒径。

8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项的方法, 其特征在于, 该粉末分散体 (A1) 进一步包括至少一种添加剂 (A112), 其选自可以无残留或者基本上无残留地热分解的盐; 不同于粘合剂 (A111) 的且可物理、热和 / 或光化辐射固化的粘合剂; 中和剂; 可热固化交联剂; 可热固化反应性稀释剂; 可光化辐射固化的反应性稀释剂; 不透明和透明、赋予颜色和 / 或效果的颜

料；分子分散地可溶的染料；不透明和透明填料；纳米颗粒；光稳定剂；抗氧化剂；脱挥剂；润湿剂；乳化剂；滑动添加剂；阻聚剂；自由基聚合反应引发剂；热不稳定自由基引发剂；粘合促进剂；流平剂；成膜助剂；流变助剂；阻燃剂；腐蚀抑制剂；流淌助剂；蜡；干燥剂；杀菌剂和消光剂。

9. 如权利要求 1～8 中任一项的方法，其特征在于，通过使颗粒 (A11) 分散于含水介质 (A12) 中制得该粉末分散体 (A1)。

10. 如权利要求 9 的方法，其特征在于，通过二次分散方法使颗粒 (A11) 分散于含水介质 (A12) 中，其中：

- 使可离子稳定的粘合剂 (A111) 以及任选地添加剂 (A112) 溶解于有机溶剂中，
- 借助于中和剂 (A112) 使所获溶液分散于水 (A12) 中，
- 将所获分散体用水 (A12) 稀释，由此最初形成油包水乳液，进一步稀释使其反转形成水包油乳液，和
- 从该水包油乳液中除去有机溶剂。

11. 权利要求 1～10 中任一项的方法，其特征在于，该赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆包括单层或多层底漆涂漆、电泳漆、防腐蚀层、防碎石打击底涂剂和 / 或腻子漆。

12. 权利要求 1～11 中任一项的方法，其特征在于，在步骤 (2) 之后和步骤 (3) 之前使经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 用光化辐射照射。

13. 权利要求 1～12 中任一项的方法，其特征在于，在步骤 (4) 中使经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 和透明层 (B) 共同热固化。

14. 权利要求 1～13 中任一项的方法，其特征在于，在步骤 (4) 中使经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 和透明层 (B) 共同以热方式和采用光化辐射地固化。

15. 权利要求 12～14 中任一项的方法，其中使用 UV 辐射作为光化辐射。

制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的新方法。

背景技术

[0002] 德国专利申请 DE 197 36 083 A1 中公开了一种制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法,其中使用了可以通过自由基聚合反应固化的、赋予颜色和 / 或效果的底涂漆和清漆。

[0003] 已知,采用含有烯属不饱和双键的化合物进行自由基聚合反应。可以热方式或者采用光化辐射引发并维持该自由基聚合反应。

[0004] 上下文中光化辐射理解为电磁辐射,如近红外 (NIR)、可见光、UV 辐射、X- 辐射或 γ 辐射,特别是 UV 辐射,或者粒子辐射,如电子辐射、质子辐射、 β 辐射、 α 辐射或中子辐射,特别是电子辐射。

[0005] 已知的方法提供了抗凝水的赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆,其底涂漆和清漆粘结牢固地彼此连结。

[0006] 但是,对于赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的持续增长的市场需求、特别是汽车制造商及他们消费者增长的要求,迫使继续开发赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的应用技术性能,特别是关于流平性,光泽,图像可区分性,颜色位点的稳定性,颜料取向 (特别是对于小板状效果颜料),基材粘合性,层间粘合性,防碎石打击性 (**Steinschlagbeständigkeit**),耐磨性,抗刮性,耐候性,抗蚀性,化学稳定性,抗树脂性 (**Baumharzbeständigkeit**),抗凝水性,抗鸟粪性,和可上漆性。

[0007] 但是,增长的要求也迫使持续开发用于制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的方法,以此完全有目的地改善它们的应用技术性能且可以最佳地适应于市场需求。为此,特别必要的是,该方法可以宽泛地变化且仍在现有涂覆设备上进行。

[0008] 发明目的

[0009] 本发明的目的是提供制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的新方法,该多层涂漆包括至少一种赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (Basislackierung) (A) 和至少一种透明面漆 (B),其中

[0010] (1) 将至少一种赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 施涂到未经涂覆或经涂覆的基材上,

[0011] (2) 干燥所获得的赋予颜色和 / 或效果的层 (A),而不使其完全固化,

[0012] (3) 将至少一种透明涂层材料 (B) 施涂到经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 上,和

[0013] (4) 至少使所获得的透明层 (B) 与赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 一起固化,由此获得赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和透明面漆 (B)。

[0014] 所述方法不再具有现有技术的缺点,而且还能够在固化方法方面宽泛地变化且仍

在现有设备上进行,并提供了在如下方面显著改进的赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆:流平性,光泽,图像可区分性,颜色位点的稳定性,颜料取向(特别是对于小板状效果颜料),基材粘合性,层间粘合性,防碎石打击性,耐磨性,抗刮性,耐候性,抗蚀性,化学稳定性,抗树脂性,抗凝水性,抗鸟粪性和可上漆性,但特别是在流平性和图像可区分性方面。

[0015] 解决方案

[0016] 由此,发现了制备赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的新方法,该多层涂漆包括至少一种赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和至少一种透明面漆 (B),其中

[0017] (1) 将至少一种赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 施涂到未经涂覆或经涂覆的基材上,

[0018] (2) 干燥所获得的赋予颜色和 / 或效果的层 (A),而不使其完全固化,

[0019] (3) 将至少一种透明涂层材料 (B) 施涂到经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 上,和

[0020] (4) 至少使所获得的透明的层 (B) 与赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 一起固化,由此获得赋予颜色和 / 或效果的底漆 (A) 和透明面漆 (B),

[0021] 其中通过如下所述制得赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 或者至少一种赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A),

[0022] (5) 单独制得至少一种含水的、结构粘性的粉末分散体 (A1),其可通过自由基聚合固化且基本上或者完全无挥发性有机化合物,且包含作为分散相的固体和 / 或高粘性颗粒 (A11),该颗粒 (A11) 在储存和应用条件下尺寸稳定且具有用光子相关光谱测量的 80 ~ 750nm 的 z-均粒径,其包含基于 (A) 的用量为 50% ~ 100% 重量的、玻璃化转变温度为 -70 ~ +50°C、烯属不饱和双键含量为 2 ~ 10 当量 /kg、和酸基团含量为 0.05 ~ 15 当量 /kg 的至少一种可自由基交联的粘合剂 (A111),

[0023] (6) 使其与赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 的其它成分 (A2) 混合,和

[0024] (7) 均化所获混合物 (A)。

[0025] 该制备包括至少一种赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和至少一种透明面漆 (B) 的、赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆的新方法在下文中称作“本发明方法”。

[0026] 优点

[0027] 鉴于现有技术,对于本领域技术人员来说令人吃惊且无法预见的是,通过本发明方法可以实现本发明所基于的目的。

[0028] 特别地,令人吃惊的是,本发明方法不再具有现有技术的缺点,而且可以在固化方法方面宽泛地变化且仍在现有设备上进行,且提供了优越的可再现的结果。

[0029] 另外,本发明方法提供了赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆,该涂漆在流平性、光泽、图像可区分性、颜色位点的稳定性、颜料取向(特别是对于小板状效果颜料)、基材粘合性、层间粘合性、防碎石打击性、耐磨性、抗刮性、耐候性、抗蚀性、化学稳定性、抗树脂性、抗凝水性和抗鸟粪性,但特别是在流平性和图像可区分性方面,得到显著改进。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明方法用于制备包括至少一种赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和至少一种面漆 (B) 的、赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆。此外,它们可以包括至少一个其它常规的已知涂漆,如单层或多层底漆涂漆、电泳漆、防腐蚀层、防碎石打击底涂剂 (-grundierung) 和

/或腻子漆 (Füllerlackierung), 但特别是电泳漆和防碎石打击底涂剂或腻子漆。

[0032] 赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 用于赋予颜色和 / 或用于调节物理和 / 或化学效果, 例如光学效果如金属效果、干涉效果、随角异色效果或荧光、防腐蚀、电导性和磁屏蔽; 但是, 特别地, 它们用于赋予颜色和 / 或用于调节金属效果、干涉效果和随角异色效果。

[0033] 透明面漆 (B) 可以是透明的和有光泽的或哑光的。它们也可以是带色的或无色的。优选地, 它们是无色、透明、且有光泽的清漆 (B)。

[0034] 通过本发明方法制得的赋予颜色和 / 或效果的多层涂漆可以在极不同的基材之上。

[0035] 所述基材优选由金属、塑料、木材、陶瓷、石材、织物、纤维复合体、皮革、玻璃、玻璃纤维、玻璃棉和石棉、矿物粘合和树脂粘合的建筑材料如石膏板和水泥板或瓦、以及这些材料的复合物组成。

[0036] 所述基材优选为

[0037] - 通过肌肉力量、热空气或风驱动的陆地、水路或空中的前进机械, 如自行车、巡道车、划艇、帆船、热空气球、轻气气球 (Gasballons) 或滑翔机, 及其部件,

[0038] - 机动力驱动的陆地、水路或空中的前进机械, 如摩托车、营业用车辆或机动车, 特别是 PKW, 水上或水下船舶或者飞行器, 及其部件,

[0039] - 固定浮体, 如浮标或港口设施部件,

[0040] - 室内和室外区域中的建筑物,

[0041] - 门、窗、和家具, 和

[0042] - 玻璃中空体

[0043] - 小型工业部件, 如螺栓、螺母、轮毂罩或轮辋,

[0044] - 容器, 如盘管、集装箱或包装,

[0045] - 电子构件, 如电子绕组件, 例如线圈,

[0046] - 光学构件,

[0047] - 机械构件, 和

[0048] - 白色家电, 如家用电器、加热炉 (Heizkessel)、和散热器。

[0049] 特别地, 基材为其 PKW 车身和其部件。

[0050] 本发明方法是所谓的湿碰湿方法, 其中

[0051] (1) 将至少一种赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 施用到未经涂覆或经涂覆的基材上,

[0052] (2) 干燥所获得的赋予颜色和 / 或效果的层 (A), 而不使其完全固化,

[0053] (3) 将至少一种透明涂层材料 (B) 施涂到经干燥的赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 上, 和

[0054] (4) 至少使所获得的透明的层 (B) 与赋予颜色和 / 或效果的层 (A) 一起固化, 由此获得赋予颜色和 / 或效果的底涂漆 (A) 和透明面漆 (B)。

[0055] 在此, 方法步骤 (4) 中, 能够任选地使先前施涂的层如电泳漆层或腻子层一起固化。

[0056] 这种类型的方法是已知的 (参见, 例如德国专利申请 DE10027292A1, 第 13 页第 [0109] 段至第 14 页第 [0118] 段)。

[0057] 关于这些方法,优选地采用常规、已知的喷涂方法。

[0058] 对于本发明方法,重要的是,如下制得赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 或者赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 的至少一种,

[0059] (5) 单独制得至少一种含水的、结构粘性的粉末分散体 (A1),其可通过自由基聚合固化且基本上或者完全无挥发性有机化合物,且包含作为分散相的固体和 / 或高粘性颗粒 (A11),该颗粒 (A11) 在储存和应用条件下尺寸稳定且具有用光子相关光谱测量的 $80 \sim 750\text{nm}$ 的 z -均粒径,其包含基于 (A) 的用量为 $50\% \sim 100\%$ 重量的、玻璃化转变温度为 $-70 \sim +50^\circ\text{C}$ 、烯属不饱和双键含量为 $2 \sim 10$ 当量 /kg、和酸基团含量为 $0.05 \sim 15$ 当量 /kg 的至少一种可自由基交联的粘合剂 (A111),

[0060] (6) 使其与赋予颜色和 / 或效果的涂层材料 (A) 的其它组分 (A2) 混合,和

[0061] (7) 均化所获得的混合物 (A)。

[0062] 该粉末分散体 (A1) 完全或者基本上无有机溶剂。

[0063] “基本上无”含义为,所相关的粉末分散体 (A1) 具有的溶剂含量小于 10 重量%,优选地每种情形下小于 5 重量%,且特别是小于 2 重量%。

[0064] “完全无”含义为每种情形下溶剂含量低于对于有机溶剂而言的常规、已知的检测极限。

[0065] 该粉末分散体 (A1) 是结构粘性的。

[0066] 称作“结构粘性”的粘性行为描述了如下状态,即考虑到一方面的应用需要以及另一方面在粉末分散体 (A1) 本身的储存稳定性和沉降稳定性方面的要求:运动状态下,例如使该粉末分散体 (A1) 在涂覆设备的环形管道中泵送时和施用期间,该粉末分散体 (A1) 采用确保良好加工性能的低粘性状态。相反地,不存在剪切应力时,粘性增加。非运动状态下,如储存时,更高的粘性导致极大部分地防止了该粉末分散体 (A1) 的固体颗粒 (A11) 的沉降,或者确保在储存阶段期间只是轻微沉降和 / 或团聚的粉末分散体 (A1) 的重新搅拌开。


[0067] 该结构粘性行为优选地借助适宜的增稠剂 (A112)、特别是非离子和离子增稠剂 (A112) 来调节,该增稠剂优选地存在粉末分散体 (A1) 的含水相 (A12) 中。

[0068] 对于该结构粘性行为,优选地调节粘性范围为 1000s^{-1} 剪切速率下 $50 \sim 1500\text{mPas}$, 和 10s^{-1} 剪切速率下 $150 \sim 8000\text{mPas}$, 以及 1s^{-1} 剪切速率下 $180 \sim 12000\text{mPas}$ 。

[0069] 该粉末分散体 (A1) 包含作为分散相的固体和 / 或高粘性、尺寸上稳定的颗粒 (A11)。

[0070] “尺寸上稳定的”含义为,在结构粘性、含水粉末分散体的常规、已知的储存与应用条件下,如果确实如此,该颗粒 (A11) 仅轻微团聚和 / 或分解为更小颗粒,即使在剪切力的影响下也基本上或完全保持它们的原始形状。

[0071] 该颗粒 (A11) 具有 $80 \sim 750\text{nm}$ 、优选 $80 \sim 600\text{nm}$ 、且特别是 $80 \sim 400\text{nm}$ 用光子相关光谱法测量的 z -均粒径。

[0072] 光子相关光谱法为测量粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的分散颗粒的常规、已知的方法。该测量可以例如借助 Malvern  Zetasizer 1000 测量。

[0073] 可以以任意方式调整粒径分布。粒径分布优选基于适宜的润湿剂 (A112) 的使用而产生。

[0074] 粉末分散体 (A1) 的颗粒 (A11) 含量可以很宽泛地变化并视各情况需要而定。

[0075] 优选地,用量为 5%~70%,更优选为 10%~60%,特别优选为 15%~50%,且极其优选是 15%~40%重量,基于该粉末分散体 (A1) 计。

[0076] 该粉末分散体 (A11) 包含至少一种、尤其是可自由基交联的粘合剂 (A111),其具有

[0077] - 玻璃化转变温度 $-70 \sim +50^{\circ}\text{C}$ 、优选 $-60 \sim +20^{\circ}\text{C}$ 、且特别是 $-60 \sim +10^{\circ}\text{C}$,

[0078] - 烯属不饱和双键含量 2~10 当量/kg、优选 2~8 当量/kg、更优选 2.1~6 当量/kg、非常优选 2.2~6 当量/kg、完全特别优选 2.3~5 当量/kg、和特别是 2.5~5 当量/kg 粘合剂 (A111),和

[0079] - 酸基团含量为 0.05~15 当量/kg、优选 0.08~10 当量/kg、更优选 0.1~8 当量/kg、非常优选 0.15~5 当量/kg、完全特别优选 0.18~3 当量/kg、和特别是 0.2~2 当量/kg 粘合剂 (A111)。

[0080] 酸基团含量优选地依据 DIN EN ISO 3682 通过酸值来测量。

[0081] 该颗粒 (A11) 含有用量为 50%~100%、优选 55%~100%、更优选 60%~99%、非常优选 70%~99%、且特别是 80%~99% 重量 (每种情形下基于 (A11)) 的粘合剂 (A111)。

[0082] 由此,该颗粒 (A11) 可以由粘合剂 (A111) 构成。优选地,该颗粒 (A11) 进一步包括至少一种下述添加剂 (A112)。

[0083] 该粘合剂 (A111) 的烯属不饱和双键优选地是在选自如下的基团中:(甲基)丙烯酸酯-、乙基丙烯酸酯-、巴豆酸酯-、肉桂酸酯-、乙烯基醚-、乙烯基酯-、二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基-或丁烯基-基团;二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基-或丁烯基醚基团,或者二环戊二烯基-、降冰片烯基-、异戊二烯基-、异丙烯基-、烯丙基-或丁烯基酯基团,优选(甲基)丙烯酸酯基团。特别地,该烯属不饱和双键是在丙烯酸酯基团中。

[0084] 该粘合剂 (A111) 是低聚的或聚合的。

[0085] “低聚的”含义为,所相关的粘合剂 (A111) 是由 3~12 个单体结构单元构成。该结构单元可以相同或不同。

[0086] “聚合的”含义为,所相关的粘合剂 (A111) 是由 8 个以上的单体结构单元构成的。同样,该结构单元可以彼此相同或不同。

[0087] 由 8~12 个单体结构单元构成的粘合剂 (A111) 是否视作低聚物或聚合物,首要取决于其数均分子量。

[0088] 粘合剂 (A111) 的数均分子量可以非常宽泛地变化,且视各情况的要求、特别是对于粘合剂 (A111) 的处理和使用来说有利的粘性而定。由此,通常调整粘合剂 (A111) 的粘性,使得施涂粉末分散体 (A1) 本身且使所获湿层干燥之后,实现容易且无问题的颗粒 (A11) 的成膜。

[0089] 数均分子量优选为 1000~50000 道尔顿,更优选 1500~40000 道尔顿,且特别是 2000~20000。

[0090] 分子量的多分散性同样可以非常宽泛地变化且优选为 1~10、特别是 1.5~8。

[0091] 作为粘合剂 (A111) 考虑具有上述性能特征的所有低聚物和聚合物。

[0092] 该粘合剂 (A111) 优选地选自低聚的和聚合的环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯

(甲基)丙烯酸酯、和碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。特别是使用氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0093] 该氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A111)可优选地通过如下反应来制备:

[0094] (a1)至少一种含有至少两个异氰酸酯基团的化合物,且选自脂族、芳族或环脂族二-和多异氰酸酯,与

[0095] (a2)至少一种具有至少一个、特别是一个异氰酸酯反应性官能团(优选地选自羟基基团、硫醇基团与伯和仲氨基基团,特别是羟基基团)和至少一个、特别是一个含有可自由基聚合的烯属不饱和双键的上述基团(优选(甲基)丙烯酸酯基团、特别是丙烯酸酯基团)的化合物,

[0096] (a3)至少一种具有至少一个、特别是一个异氰酸酯反应性官能团和至少一个、特别是一个酸基团(优选自羧酸、磷酸、亚磷酸、磺酸、和亚磺酸基团,优选羧酸和磺酸基团,特别是羧酸基团)的化合物,以及

[0097] (a4)任选地,至少一种具有至少两个、特别是两个异氰酸酯反应性官能团的化合物。

[0098] 适宜的化合物(a1)的实例为具有统计学平均2~6、优选2~5、且特别是2~4的异氰酸酯官能度的常规、已知的二-和多异氰酸酯。

[0099] “脂族”含义为所相关的异氰酸酯基团与脂族碳原子连接。

[0100] “环脂族”含义为所相关的异氰酸酯基团与环脂族碳原子连接。

[0101] “芳族”含义为所相关的异氰酸酯基团与芳族碳原子连接。

[0102] 适宜的脂族二异氰酸酯(a1)的实例为脂族二异氰酸酯,如四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯的衍生物、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯或1,3-或1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷。

[0103] 适宜的环脂族二异氰酸酯(a1)的实例为1,4-、1,3-或1,2-二异氰酸根合环己烷、四甲基环己烷二异氰酸酯、双(4'-异氰酸根合环己基)甲烷、(4'-异氰酸根合环己基)-(2'-异氰酸根合环己基)甲烷、2,2-双(异氰酸根合环己基)丙烷、2,2-(4'-异氰酸根合环己基)-(2'-异氰酸根合环己基)丙烷、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、2,4-或2,6-二异氰酸基-1-甲基环己烷或者衍生自二聚体脂肪酸的二异氰酸酯如Henkel公司以商品名DDI1410销售的那些、和描述于专利WO 97/49745和WO 97/49747中的那些如2-庚基-3,4-双(9-异氰酸根合壬基)-1-戊基环己烷。

[0104] 适宜的芳族二异氰酸酯(a1)的实例为2,4-或2,6-亚甲苯酰基(Toluylden-)二异氰酸酯或它们的异构体混合物,间-或对-亚二甲苯基二异氰酸酯、2,4'-或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷或它们的异构体混合物、1,3-或1,4-亚苯基二异氰酸酯、1-氯-2,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、亚二苯基-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基联苯、3-甲基-二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯或4,4'-二异氰酸根合二苯基醚。

[0105] 优选使用脂族和环脂族的二异氰酸酯(a1),特别是六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和/或二(异氰酸根合环己基)甲烷。

[0106] 适宜的多异氰酸酯 (a1) 的实例为三异氰酸酯如壬烷三异氰酸酯 (NTI) 以及基于上述二异氰酸酯和三异氰酸酯的多异氰酸酯 (a1), 特别是含有异氰脲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基氧杂二嗪二酮、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲、脲酮亚胺和 / 或脲二酮基团的低聚物。适宜的这种多异氰酸酯 (a1) 的实例, 和它们的制备方法公开于例如专利和专利申请 CA 2, 163, 591 A1、US 4, 419, 513 A、US 4, 454, 317 A、EP 0646 608 A1、US4, 801, 675 A、EP 0 183 976 A 1、DE 40 15 155A 1、EP 0 303 150 A 1、BP 0 496 208 A 1、EP 0 524 500 A 1、EP 0 566 037 A 1、US 5, 258, 482 A、US 5, 290, 902 A、EP 0 649 806A 1、DE 42 29 183 A 1 或 EP 0 531 820 A 1。

[0107] 优选使用六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的低聚物 (a1)。

[0108] 适宜化合物的 (a2) 的实例为如下的 (a21) 与 (a22) 的单酯:

[0109] (a21) 分子中优选地含有 2 ~ 20 个碳原子和至少 2 个羟基基团的二醇和多醇, 如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,1- 二甲基 -1,2- 乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四乙二醇、五乙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、新戊醇、1,6- 己二醇、2- 甲基 -1,5- 戊二醇、2- 乙基 -1,4- 丁二醇、1,4- 二羟甲基环己烷、2,2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、双三羟甲基丙烷、赤藓醇、山梨糖醇、平均分子量为 162 ~ 2000 的聚四氢呋喃、平均分子量为 134 ~ 400 的聚 -1,3- 丙二醇或者分子量为 150 ~ 500 的聚乙二醇, 特别是乙二醇; 与

[0110] (a22) α , β - 不饱和羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、丙烯酰氨基乙醇酸、甲基丙烯酰氨基乙醇酸, 特别是丙烯酸。

[0111] 适宜的化合物 (a2) 的其它实例为上述二醇和多醇 (a21) 的单乙烯基醚。

[0112] 适宜的化合物 (a2) 的其它实例为上述 α , β - 不饱和羧酸 (a22) 与

[0113] (a23) 氨基醇, 如 2- 氨基乙醇、2- (甲基氨基) 乙醇、3- 氨基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或 2- (2- 氨基乙氧基) 乙醇,

[0114] (a24) 硫醇, 如 2- 巯基乙醇, 或

[0115] (a25) 多胺, 如乙二胺或二亚乙基三胺, 的单酯或单酰胺。

[0116] 特别地, 使用丙烯酸 2- 羟基乙酯。

[0117] 适宜的化合物 (a3) 的实例为

[0118] (a31) 羟基羧酸, 如羟基乙酸 (乙醇酸)、2- 或 3- 羟基丙酸、3- 或 4- 羟基丁酸、羟基特戊酸、6- 羟基己酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、2,3- 二羟基丙酸 (甘油酸)、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、三羟甲基乙酸、水杨酸、3- 或 4- 羟基苯甲酸或者 2-、3- 或 4- 羟基肉桂酸,

[0119] (a32) 氨基酸, 如 6- 氨基己酸、氨基乙酸 (甘氨酸)、2- 氨基丙酸 (丙氨酸)、3- 氨基丙酸 (β - 丙氨酸) 或其它重要的氨基酸; N, N- 双 (2- 羟基乙基) 甘氨酸、N- [双 (羟基甲基) - 甲基] 甘氨酸或亚氨二乙酸,

[0120] (a33) 糖酸, 如葡萄糖酸、葡萄糖二酸、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸或粘酸 (半乳糖二酸),

[0121] (a34) 硫醇羧酸, 如巯基乙酸, 或

[0122] (a35) 磺酸, 如 2- 氨基乙磺酸 (牛磺酸)、氨基甲磺酸、3- 氨基丙磺酸、2- [4- (2- 羟基乙基) -1- 哌嗪基] 乙磺酸、3- [4- (2- 羟基乙基) 哌嗪基] 丙磺酸、N- [三 (羟基甲基) 甲基] -2- 氨基乙磺酸、N, N- 双 (2- 羟基乙基) -2- 氨基乙磺酸、5- 磺基水杨酸、8- 羟基喹

啉-5-磺酸、苯酚-4-磺酸或磺胺酸。

[0123] 特别地,使用羟基乙酸(乙醇酸)(a31)。

[0124] 所述酸基团可以是离子化的。

[0125] 适宜的抗衡离子的实例为锂、钠、钾、铷、铯、镁、锶、钡或铵离子,以及衍生自常规、已知的有机胺的伯、仲、叔或季铵离子。

[0126] 适宜的化合物(a4)的实例为上述化合物二醇和多醇(a21)、氨基醇(a23)、硫醇(a24)或多胺(a25)。

[0127] 为制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A111)优选地使化合物(a1)、(a2)和(a3)以及任选地(a4)彼此反应,其摩尔比基于3当量来自化合物(a1)中的异氰酸酯基团为

[0128] $-0.5 \sim 3$ 、优选 $0.8 \sim 2.5$ 、更优选 $1.0 \sim 2.2$ 、且特别是 $1.4 \sim 1.8$ 当量来自化合物(a2)中的异氰酸酯反应性官能团,和

[0129] $-0.001 \sim 1.5$ 、优选 $0.005 \sim 1.0$ 、更优选 $0.01 \sim 0.8$ 、且特别是 $0.1 \sim 0.5$ 当量来自化合物(a3)中的异氰酸酯-反应性官能团,和任选地,

[0130] $-0 \sim 2$ 、优选 $0.1 \sim 1.8$ 、更优选 $0.5 \sim 1.5$ 、且特别是 $0.8 \sim 1.3$ 当量来自化合物(a4)中的异氰酸酯反应性官能团。

[0131] 但是,也能够使用由环氧基团含量(以 $M = 42$ 道尔顿计算)小于 0.2% 重量和酸值小于 10 、优选小于 6 、且特别是小于 4mg KOH/g 的至少一种反应产物,以及至少一种多异氰酸酯制得的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A111),所述反应产物可由至少一种烯属不饱和羧酸和至少一种不饱和羧酸的缩水甘油酯制得。

[0132] 特别适宜的反应产物的一种实例为丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物。非常特别适宜的这种类型反应产物含有,每种情形下基于它们各自的总量,至少 60% 、优选至少 70% 、且特别是至少 80% 重量的由甲基丙烯酸3-丙烯酰氧基-2-羟基丙酯和甲基丙烯酸2-丙烯酰氧基-3-羟基丙酯组成的混合物。

[0133] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A111)以及它们的制备方法详细地描述于德国专利申请DE 103 57 712 A1第3页第[0008]段,第3页第[0011]段到第5页第[0022]段,以及第9页实施例,第[0050]段到第13页第[0061]段,第14页第[0067]段,和第15页第[0070]段到第16页第[0075]段。

[0134] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A111)的制备在方法方面没有特殊规定,而是在常规、已知的多异氰酸酯反应条件下在排除水情况下于 $5 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。为了抑制烯属不饱和双键的聚合反应,优选地在含氧气体下、特别是在空气或者空气/氮气混合物下操作。

[0135] 该粉末分散体(A1)由至少一个分散相(A11)和连续相(A12)组成。最简情形下,该分散相(A11)由粘合剂(A111)组成且连续相(A12)由水组成。但是,优选地,该粉末分散体(A1)进一步包括至少一种常规、已知含量的常规、已知的添加剂(A112)。

[0136] 依据其物理化学性能,添加剂(A112)可以存在于分散相(A11),即尺寸稳定的颗粒(A11)中;但其也可以形成单独的分散相(A13),例如颜料。另外,其可以只存在于含水相(A12)中,例如水溶性盐,或者可以聚积在含水相(A12)和分散相(A11)之间的界面上,例如润湿剂。特别地,该添加剂(A112)能够使其自身分布在分散相(A11)和含水相(A12)之间,例如分子分散地溶解的有机染料。由此,本领域技术人员能够简便地预测添加剂(A112)

在粉末分散体 (A1) 中行为如何。

[0137] 该添加剂 (A112) 优选地选自可以无残留地或者基本上无残留地热分解的盐;不同于粘合剂 (A111) 的且可物理、热和 / 或光化辐射固化的粘合剂;可热固化的交联剂;中和剂;可热固化的反应性稀释剂;可光化辐射固化的反应性稀释剂;不透明和透明的、赋予颜色和 / 或效果的颜料,特别是有机和无机的赋予金属效果的颜料、干涉颜料、荧光颜料、导电颜料、磁屏蔽颜料、和抑制腐蚀颜料;分子分散地可溶的染料;不透明和透明的有机和无机填料;有机和无机纳米颗粒;光稳定剂;抗氧化剂;脱挥剂;润湿剂;乳化剂;滑动添加剂;阻聚剂;自由基聚合反应引发剂,特别是光引发剂;热不稳定自由基引发剂;粘合促进剂;流平剂;成膜助剂;流变助剂如增稠剂和结构粘性的流挂控制剂, SCA;阻燃剂;腐蚀抑制剂;流淌助剂;蜡;干燥剂;杀生物剂和消光剂。

[0138] 优选地,该粉末分散体 (A1) 包括作为添加剂 (A112) 的可以无残留地或者基本上无残留物地热分解的盐,光稳定剂,润湿剂,乳化剂,流平剂,光引发剂或热不稳定自由基引发剂,和流变助剂。

[0139] 适宜的添加剂 (A112) 的实例是如下德国专利申请中公开的

[0140] -DE 101 26 649 A1 第 16 页第 [0145] 段到第 18 页第 [0189] 段,

[0141] -DE 100 27 270 A1 第 11 页第 [0106] 和 [0107]段,或

[0142] -DE 101 35 997 A1 第 3 页第 [0022] 段到第 4 页第 [0033] 段,和第 4 页第 [0039] 与 [0040] 段,第 10 页第 [0092] 到 [0101] 段。

[0143] 当粉末分散体 (A1) 包括可热固化成分 (A112) 时,它们存在于尺寸稳定的颗粒 (A11) 中,优选地用量小于 40%、更优选地小于 30%、且特别地小于 20%重量。

[0144] 该粉末分散体 (A1) 优选地通过德国专利申请 DE 199 08 013 A1、德国专利 DE 198 41 842 C2 或德国专利申请 DE 100 55 464 A1 中公开的二次分散方法来制备。

[0145] 该方法中,将粘合剂 (A111) 以及任选地添加剂 (A112) 溶解于有机溶剂、特别是易挥发的与水可混溶的溶剂中。借助于中和剂 (A112) 将所获得的溶液分散在水 (A12) 中。随后采用水 (A12) 进行稀释,辅以搅拌。最初形成油包水乳液,进一步稀释使其反转成水包油乳液。该点通常在小于 50 重量%的固含量(基于乳液)时达到,且可以由稀释过程中粘性更急剧的下降从外部识别。

[0146] 该水包油乳液也可以通过粘合剂 (A111) 以及任选地添加剂 (A112) 在水 (A12) 中熔融乳化直接制得。

[0147] 其中有利的是,在乳化之前或之中将润湿剂 (A112) 加入有机溶液和 / 或水 (A12) 中。优选地将它们加入有机溶剂中。

[0148] 随后通过共沸蒸馏的方式从由此获得的、仍含有溶剂的乳液除去溶剂。

[0149] 依据本发明,如果在低于 70°C、优选低于 50°C、且特别是低于 40°C 的蒸馏温度下蒸馏掉待除去的溶剂,是有利的。任选地,在这种情形下选择蒸馏压力,使得在较高沸点溶剂的情形下保持该温度范围。

[0150] 最简情形下,可以通过使乳液在室温下于敞口容器中搅拌几天,实现该共沸蒸馏。优选的情形下,通过真空蒸馏的方式从含溶剂的乳液除去溶剂。

[0151] 为了避免高粘性,用水 (A12) 替换被蒸发掉或蒸馏除去的量的水和溶剂。该水 (A12) 可以在蒸发或蒸馏之前、之后或之中分批加入。

[0152] 溶剂损失之后,分散的尺寸稳定的颗粒(A11)的玻璃化转变温度升高,且代替先前含溶剂的乳液形成了结构粘性的含水分散体(A1)。

[0153] 优选地,使该尺寸稳定的颗粒(A11)在潮湿状态下机械粉碎,该操作也称作湿法研磨。这此,优选地采用使研磨料的温度不超过70°C、更优选60°C、且特别是50°C的条件。研磨过程中比能量输入优选为10~1000、更优选为15~750、且特别是20~500Wh/g。



[0154] 可以采用产生高或低剪切场的多种设备来进行湿法研磨。

[0155] 产生低剪切场的适宜设备的实例为常规、已知的搅拌槽、缝隙式均化器、微流化床或溶解器。

[0156] 产生高剪切场的适宜设备的实例为常规、已知的搅拌研磨机、列管式溶解器(Inline-Dissolver)。

[0157] 特别优选地采用产生高剪切场的设备。这些设备之中,依据本发明特别有利的是且由此非常特别优选地使用的是搅拌研磨机。

[0158] 湿法研磨的情形下,通常来说,借助于适宜设备如泵、特别是齿轮泵将粉末分散体(A1)导入上述设备,且由此使其循环直到达到所期望的粒径。

[0159] 优选地使该粉末分散体(A1)在使用之前过滤。为此采用常规、已知的过滤设备和过滤器。过滤器的筛目大小可以宽泛地变化,且主要视粒径和粒径分布而定。由此本领域技术人员能够容易地基于该物理参数确定适当的过滤器。适宜过滤器的实例为单丝平面过滤器或单丝袋式过滤器。它们可以在市场上以商品名Pong  或Cuno  获得。

[0160] 在本发明方法的范畴内,使上述粉末分散体(A1)在方法步骤(6)中与赋予颜色和/或效果的涂层材料(A)的其它成分(A2)混合,随后使所获混合物(A)在方法步骤(7)中均化。

[0161] 在本发明方法范围内使用的粉末分散体(A1)的量可以宽泛地变化,且如此而卓越地使其适合于各种情形的需求。粉末分散体(A1)的用量优选地使得该赋予颜色和/或效果的涂层材料(A),基于其全部量,含有1~20重量%、优选2~17.5重量%、且尤其是5~15重量%的粘合剂(A111)。

[0162] 可以有利地用于制备赋予颜色和/或效果的涂层材料(A)的适宜成分(A2)的实例公开于国际专利申请W0 92/15405第2页第35行至第12页第14行,德国专利申请

[0163] -DE 44 37 535 A1第2页第24行至第6页第59行

[0164] -DE 199 14 98 A1第4栏第23行至第15栏第63行

[0165] -DE 199 48 004 A1第3页第14行至第17页第5行,

[0166] 和德国专利DE 100 43 405 C1第5栏第[0030]~[0033]段和第9栏第[0062]段至第11栏第[0070]段。优选地,以常规、已知的有效量使用它们。

[0167] 使方法步骤(1)中获得的赋予颜色和/或效果的层(A)在方法步骤(2)中干燥,而在此不将其完全固化。

[0168] 可以通过使用气状、液体和/或固体的热介质如热空气、加热的油或加热的辊,或者微波辐射、红外光和/或近红外(NIR)光,促进干燥。优选地,使该湿层在23~150°C、更优选30~120°C、且特别是50~100°C下在通风炉中干燥。

[0169] 依据本发明,有利地使赋予颜色和/或效果的层(A)在方法步骤(3)之前用光化辐射、特别是UV辐射照射。其中可以采用下述常规、已知的方法和设备来进行。照射时可

以采用足以完全自由基聚合所存在的可自由基聚合的、烯属不饱和双键的剂量。但是,优选地,采用在该剂量下并非全部存在的可自由基聚合的、烯属不饱和双键进行了自由基聚合的剂量。

[0170] 优选地,在方法步骤(1)中施涂赋予颜色和/或效果的涂层材料(A)达到一个湿层厚度,使得在方法步骤(4)中完全固化该赋予颜色和/或效果的层(A)之后得到5~25微米、优选5~20微米、且特别是5~15微米的层厚度。

[0171] 方法步骤(3)中,采用至少一种透明涂层材料(B)涂覆该赋予颜色和/或效果的层(A)。

[0172] 该透明涂层材料(B)可以具有使方法步骤(4)中完全固化该透明层(B)之后获得澄清、有光泽、哑光、带色或无色的透明面漆(B)的组成。该透明面漆(B)优选地是无色、透明、且有光泽的清漆。

[0173] 因此,作为透明涂层材料(B),优选地使用可以热方式、采用光化辐射、或者热与采用光化辐射(双重固化)固化的常规、已知的清漆材料。适宜清漆的实例公开于德国专利DE 100 43 405 C1第8栏第[0054]段、或者德国专利申请DE 199 48 004 A1第18页第7~30行。

[0174] 方法步骤(3)中施涂透明涂层材料(B)到一个湿层厚度,使得它们在方法步骤(4)中完全固化后获得10~100微米、更优选20~80微米、且特别是25~70微米的层厚度。

[0175] 方法步骤(4)中,至少使上述层(A)和(B)共同固化。

[0176] 本发明方法的一大优点是,可以不仅通过双重固化而且需要时仅通过热的方式进行固化。这点在要完全固化三维复杂形状的基材(如汽车车身)的阴影区域时是特别重要的。

[0177] 在方法方面,热固化无特别规定,而是可以通过上述设备和方法来进行。

[0178] 在方法方面,光化辐射固化也无特别规定,而是可以通过常规、已知设备和技术的方式来进行,例如如德国专利申请DE 198 18 735 A1第10栏第31~61行、德国专利申请DE 102 02 565 A1第9页第[0092]段至第10页第[0106]段、德国专利申请DE 103 16 890 A1第17页第[0128]~[0130]段、国际专利申请WO 94/11123第2页第35行至第3页第6行、第3页第10~15行、和第8页第1~14行、或者美国专利US 6,743,466 B2第6栏第53行至第7栏第14行中所述。

[0179] 以本发明方法制得的赋予颜色和/或效果的多层涂漆,满足对于汽车漆提出的全部要求(参见欧洲专利EP 0 352 298 B1第15页第42行至第17页第40行),且在它们的外观方面完全符合A类表面。

[0180] 实施例和对比实施例

[0181] 制备实施例1

[0182] 制备可通过UV-辐射引发的自由基聚合反应固化的粉末分散体(A1-1)

[0183] 对于该粉末分散体(A1-1)的制备,首先以如下方式制备粘合剂(A111-1)。

[0184] 在搅拌下使亚异丙烯基二环己醇在60°C下粗略地分散于丙烯酸羟乙酯中。往该悬浮体中加入多异氰酸酯、季戊四醇三/四丙烯酸酯、氢醌单甲基醚、1,6-二叔丁基-对-甲苯酚、和甲乙酮。加入二月桂酸二丁基锡之后反应混合物变热。使其在75°C下搅拌数小时,直到游离异氰酸酯基团含量恒定。随即加入乙醇酸和甲醇,并搅拌该混合物直到游离异氰

酸酯基团不再可检测到。

- [0185] 含羟基的化合物和多异氰酸酯以得到如下所列的当量比例的量使用：
- [0186] 亚异丙烯基二环己醇 33.7 当量 OH
- [0187] 丙烯酸 2-羟基乙酯 24.7 当量 OH
- [0188] 季戊四醇三 / 四丙烯酸酯
- [0189] (平均 OH 值 :100 ~ 111mgKOH/g) 24.7 当量 OH
- [0190] BASF AG 的 **Basonat®** HI 100 56.25 当量 NCO
- [0191] 由六亚甲基二异氰酸酯和丙烯酸 2-羟基乙酯得到的
- [0192] 脲基甲酸酯, 依据国际专利申请 WO 00/39183 18.75 当量 NCO
- [0193] Bayer AG 公司的 **Desmodur®** W 25 当量 NCO
- [0194] 氢醌单甲基醚 0.05 重量%, 基于固体
- [0195] 1,6-二叔丁基 - 对 - 甲苯酚 0.1 重量%, 基于固体
- [0196] 甲乙酮 对应于 70 重量%的固体
- [0197] 二月桂酸二丁基锡 0.02 重量%, 基于固体
- [0198] 乙醇酸 6.8 当量 OH
- [0199] 甲醇 10.1 当量 OH
- [0200] 该氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A111-1) 具有 70 重量%的固含量、2.5°C 的玻璃化转变温度、2.93 当量 /kg 的烯属不饱和双键含量和 18.85mg KOH/g 的酸值。
- [0201] 另外, 以上述方式制备该氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A111-2), 只是将 **Desmodur®** W 替换为等当量的、由六亚甲基二异氰酸酯和丙烯酸 2-羟基乙酯形成的脲基甲酸酯 (依据国际专利申请 WO 00/39183)。该氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A111-2) 具有 71 重量%的固含量、12.3°C 的玻璃化转变温度、3 当量 /kg 的烯属不饱和双键含量和 15.8mgKOH/g 的酸值。
- [0202] 借助二次分散方法, 通过使下列成分以所述次序混合, 蒸馏掉有机溶剂, 用水替换除去的有机溶剂, 并均化所获得的混合物制备粉末分散体 (A1-1) :
- [0203] -751.123 重量份的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A111-1),
- [0204] -493.696 重量份的氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A111-2),
- [0205] -26.289 重量份的甲乙酮,
- [0206] -12.137 重量份的 **Lutensol®** AT 50 (来自 BASF AG 公司的商业常规的润湿剂),
- [0207] -20.861 重量份的三乙胺,
- [0208] -总计 35.052 重量份的 **Irgacure®** 184 (来自 Ciba SpecialtyChemicals 公司的商业常规的光引发剂) 和 **Lucirin®** TPO (来自 BASFAG 公司的商业常规的光引发剂), 重量比 5:1,
- [0209] -1660.842 重量份的去离子水,
- [0210] -24 重量份的 **Acrysol®** RM-8W (来自 Rohm und Haas 公司的商业常规的辅助增稠剂), 和
- [0211] -24 重量份的去离子水。
- [0212] 制备实施例 2
- [0213] 制备可通过热引发的自由基聚合固化的粉末分散体 (A1-2)

[0214] 借助二次分散方法,通过使下列成分以所述次序混合,蒸馏掉有机溶剂,用水替换除去的有机溶剂,并均化所获混合物制备粉末分散体 (A1-2):

[0215] -755.198 重量份的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A111-1),

[0216] -496.374 重量份的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A111-2),

[0217] -52.864 重量份的甲乙酮,-

[0218] 12.203 重量份的**Lutensol®** AT 50(来自 BASF AG 的商业常规的润湿剂),

[0219] -20.974 重量份的三乙胺,

[0220] -13.745 重量份的引发剂 BK(在磷酸三乙酯/甲苯中的低聚苯频哪醇甲硅烷基醚,来自 Bayer Distribution Service GmbH 公司),

[0221] -13.216 重量份 Byk Chemie 公司的商业常规的流平添加剂**Byk®**N,

[0222] -1635.428 重量份的去离子水,

[0223] -24 重量份的**Acrysol®** RM-8W(来自 Rohm und Haas 公司的商业常规的辅助增稠剂),和



[0224] -24 重量份的去离子水。

[0225] 制备实施例 3

[0226] 制备可通过热引发的自由基聚合固化的粉末分散体 (A1-3)

[0227] 为了制备该粉末分散体 (A1-3),首先依据如下说明制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A111-3)。

[0228] 将 9290g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、70g 三苯基膦和 14g2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚预置入适宜的搅拌釜中。引导空气以 5l/h 通过该混合物和以 10l/h 在该混合物之上经过。在搅拌下将混合物加热到 70°C。在该温度下在 5 小时内计量加入 4710g 丙烯酸。温度最初升高到 81°C。放热减退之后,使反应混合物保持在 65 ~ 70°C 下。添加结束之后将温度升高到 90°C。90°C 下 6 小时之后,在取出的样品上测得 9.4mgKOH/g 的酸值。随后再加入 14g 三苯基膦。再在 90°C 下 6 小时之后,在取出的样品上测得 1.8mg KOH/g 的酸值。将反应混合物在 90°C 下再搅拌 24 小时并随即确定其环氧化物含量。其为 0.1 重量%。

[0229] 在适用于多异氰酸酯的反应、具有搅拌器和气体导入管的反应容器中,在导入 0.31/h 空气的条件下预置入 1724.22g 基于六亚甲基二异氰酸酯的多异氰酸酯 (Bayer AG 公司的 Desmodur  XP 2410)、1155g 乙酸丁酯、4.09g2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 2.04g 含锡催化剂 (Bayer AG 公司的 Desmorapid  Z),并在搅拌下加热到 60°C。在该温度下在 2 小时内往该初始料中计量加入 2304.65g 上述反应产物。使所获反应混合物在 60°C 下再搅拌 10 小时,直到达到小于 0.1 重量%的异氰酸酯含量。所获氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A111-3) 具有 76.6 重量%的固含量、2°C 的玻璃化转变温度、20mg KOH/g 的酸值、和 3.89 当量/kg 的烯属不饱和双键含量。

[0230] 借助二次分散方法,通过使下列成分(溶于甲乙酮中)以所述次序混合,蒸馏掉有机溶剂,用水替换除去的有机溶剂,并均化所获混合物制备粉末分散体 (A1-3):

[0231] -1021.995 重量份的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯 (A111-3),

[0232] -9.866 重量份的**Lutensol®** AT 50(来自 BASF AG 公司的商业常规的润湿剂),

[0233] -20.974 重量份的三乙胺,

[0234] -11.13 重量份的引发剂 BK(在磷酸三乙酯/甲苯中的低聚苯频哪醇甲硅烷基醚,

来自 Bayer Distribution Service GmbH 公司),

- [0235] -10.4 重量份来自 Byk Chemie 公司的商业常规的流平添加剂 **Byk®N**,
- [0236] -1327.372 重量份的去离子水,
- [0237] -19.2 重量份的 **Acrysol®** RM-8W (来自 Rohm und Haas 公司的商业常规的辅助增稠剂), 和
- [0238] -19.2 重量份的去离子水。
- [0239] 实施例 1 ~ 3 和对比实施例 V1
- [0240] 制备赋予颜色的多层涂漆 1 ~ 3 (实施例 1 ~ 3) 和赋予颜色的多层涂漆 V1 (对比实验 V1)
- [0241] 对于实施例 1 ~ 3 的赋予颜色的多层涂漆 1 ~ 3 的制备, 首先制备底涂漆 1 ~ 3。
- [0242] 底涂漆 1:
- [0243] 预置入 8.1 重量份的 3 重量% 合成的层状硅酸镁钠的水溶液 (Laporte 公司的 **Laponite®**)、10 重量份的去离子水和 0.14 重量份的三甲胺。向其中加入 6.5 重量份去离子水和 **Viscalex®** HV 30 (来自 Ciba Specialty Chemicals 公司的商业常规的辅助增稠剂, 基于甲基丙烯酸酯共聚物) 的混合物, 之后均化所获混合物。随即加入 0.4 重量份 **Nopco®** DSX 1550 (来自 Cognis Deutschland GmbH 公司的商业常规的辅助增稠剂, 基于疏水性聚氨酯) 和 7.8 重量份去离子水的混合物, 之后均化所获混合物。
- [0244] 向初始料中计量加入由 33.9 重量份制备实施例 1 中的粉末分散体 (A1-1), 0.3 重量份四甲基癸炔二醇 (50% 于丁二醇中), 9.45 重量份由如下制得的炭黑糊:
- [0245] -57 重量份丙烯酸化的聚氨酯分散体, 依据德国专利申请 DE 44 37535 A1,
- [0246] -2 重量份聚丙二醇
- [0247] -25 重量份去离子水
- [0248] -10 重量份 Monarch 1400 炭黑, 和
- [0249] -6 重量份中和溶液 (二甲基乙醇胺, 10% 于水中),
- [0250] 2.6 重量份丁二醇, 2.4 重量份 1-丙氧基-2-丙醇, 1.2 重量份 **Solventnaphtha®**, 和 2.4 重量份 **Shellisol®** T 组成的混合物, 之后均化所获混合物。
- [0251] 往该混合物中计量加入 1 重量份 **Pripol®** 2033 (来自 Uniqema 公司的商业常规的脂肪二醇) 在 2.4 重量份 1-丙氧基-2-丙醇中的溶液, 之后再次均化所获混合物。
- [0252] 最后加入由 3.3 重量份由如下制得的滑石糊:
- [0253] -48.2 重量份丙烯酸化的聚氨酯分散体, 依据德国专利申请 DE 4437 535 A1,
- [0254] -3 重量份聚丙二醇
- [0255] -28 重量份滑石
- [0256] -19 重量份去离子水
- [0257] -1.4 重量份商业常规的分散剂 **Disperbyk®** 184 (来自 BykChemie), 和
- [0258] -中和溶液 (二甲基乙醇胺, 10% 于水中), 对应于 pH8,
- [0259] 2 重量份三丁基磷酸酯、和 0.66 重量份去离子水组成的混合物, 之后均化所获底涂漆 1。底涂漆 1 用于制备多层涂漆 1。
- [0260] 底涂漆 2:

[0261] 如底涂漆 1 地制备底涂漆 2, 只是替换制备实施例 1 的粉末分散体 (A1-1) 而使用制备实施例 2 的粉末分散体 (A1-2)。底涂漆 2 用于制备多层涂漆 2。

[0262] 底涂漆 3:

[0263] 如底涂漆材料 1 地制备底涂漆 3, 只是替换制备实施例 1 的粉末分散体 (A1-1) 而使用制备实施例 3 的粉末分散体 (A1-3)。底涂漆 3 用于制备多层涂漆 3。

[0264] 对于对比实验 V1, 类似于制备底涂漆 1 的规定制备底涂漆 V1, 只是使用 33.9 重量份聚氨酯树脂含水分散体代替粉末分散体 (A1-1)。底涂漆 V1 用于制备多层涂漆 V1。

[0265] 制备两组赋予颜色的多层涂漆 1 ~ 3 和 V1。

[0266] 作为第一组的试验板采用已用常规、已知的经阴极沉积且烘焙的光滑电泳漆涂覆的光滑钢板。

[0267] 作为第二组的试验板采用已用常规、已知的经阴极沉积且烘焙的粗糙电泳漆涂覆的粗糙钢板。

[0268] 对于该两组, 在电泳漆之上分别施涂由底涂漆 2、3 和 V1 构成的层。施涂之后, 使底涂漆层 2、3 和 V1 各自在 80°C 下预干燥 10 分钟。

[0269] 另外, 对于该两组, 分别施涂商业常规的含水腻子 (来自 BASF Coatings AG 公司的 **Colorpro® I**) 的层并使其在 80°C 下干燥 10 分钟。在该层之上分别施涂底涂漆 1 的层。同样使所获底涂漆层 1 在 80°C 下干燥 10 分钟并随后在空气中用剂量 1.5J/cm² 的 UV 辐射 (来自 IST 公司的掺铁的汞蒸汽灯; 采用 Light Bug C 测量剂量) 照射。

[0270] 随后, 在干燥的底涂漆层 2、3 和 V1 与干燥且用 UV-辐射照射过的底涂漆层 1 之上, 分别施涂商业常规的清漆 (来自 BASF Coatings AG 公司的 **ProGloss®**) 的层。将所获清漆层与底涂漆层 1 ~ 3 和 V1 共同在 140°C 下固化 20 分钟。

[0271] 多层涂漆 1 如下构造:

[0272] - 电泳漆 20±2 微米

[0273] - 功能层或腻子 15±2 微米

[0274] - 底涂漆 12±2 微米, 和

[0275] - 清漆 35±5 微米。

[0276] 多层涂漆 2、3 和 V1 如下构造:

[0277] - 电泳漆 20±2 微米

[0278] - 底涂漆 18±2 微米, 和

[0279] - 清漆 35±5 微米。

[0280] 多层涂漆 1 ~ 3 和 V1 的底涂漆 1 ~ 3 和 V1 具有 ≥ 20 微米的高爆裂极限 (kochergrenze)。在恒定气候条件试验中负载湿气前后在 240 小时之内它们的层间粘合性都是卓越的 (网格切割试验: GT0)。防碎石打击性也非常好 (VDA: 等级 2 ~ 2.5)。

[0281] 将多层涂漆 1 ~ 3 的流平性和图像可区分性 (DOI) 与多层涂漆 V1 的流平性和图像可区分性 (DOI) 进行了对比。结果汇总于表中, 其中仅描述了相对于多层涂漆 V1 (作为标准) 的数值变化。

[0282] 表: 实施例 1 ~ 3 的多层涂漆 1 ~ 3 的流平性和图像可区分性 (DOI) 与实施例 V1 的多层涂漆 V1 的流平性和图像可区分性 (DOI) 的对比

[0283]

性能	多层涂漆		
	1	2	3
<u>流平性:</u>			
第一组			
长波	-4.2	-4.2	-3.7
短波	-11.3	-11.2	-15.5
第二组:			
长波	-4	-3.9	-5.5
短波	-8.2	-8.3	-9.3
[0284] <u>图像可区分性 (DOI):</u>			
[0285]			
第一组	1.4	1.5	4.1
第二组	1.4	1.4	1.6

[0286] 表中结果论证了,多层涂漆 1 ~ 3 具有显著优于多层涂漆 V1 的流平性和显著更高的图像可区分性 (DOI),从而使得其能够在非常改进的程度上弥补基材中的不平整,该不平整例如由于更差钢材品质或更差的电泳漆流平性而引起。其也导致所涉及的清漆的非常更佳的流平性和更佳的图像可区分性 (DOI)。