

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 587 099 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93114294.7**

51 Int. Cl.⁵: **B05D 1/38, B05D 3/02,
B05D 5/06, B05D 7/16,
C23C 22/24, C09D 167/02**

22 Anmeldetag: **07.09.93**

30 Priorität: **08.09.92 DE 4229937**

71 Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.94 Patentblatt 94/11

72 Erfinder: **Platz, Horst
Fröbelweg 18
D-42781 Haan(DE)
Erfinder: Förster, Werner
Äussere Kanalstrasse 77
D-50827 Köln(DE)
Erfinder: Köppe, Jürgen W.
Leineweberplatz 7
D-47506 Neukirchen(DE)
Erfinder: Hecker, Hans-Peter, Dr.
Grünebergstrasse 6
D-50321 Brühl(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

74 Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal, Leifert
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Lackierungen auf Werkstücken aus chromatierbaren Metallen.**

57 Verfahren zur Herstellung von Lackierungen auf Werkstücken aus chromatierbaren Metallen, bei denen durch pigmentierte Lacke abgedeckte, sowie sichtbare, nur mit Klarlack beschichteten Teilbereiche der Metalloberfläche nebeneinander vorliegen, wobei zunächst eine Lackierung der gegebenenfalls vorbehandelten gesamten Metalloberfläche mit einem Basislack mit einem Festkörpergehalt von 15 bis 45 Gew.-%, einem Bindemittel auf der Basis von einem oder mehreren Polyestern und/oder Polymerisaten aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Vernetzern, Pigmenten und/oder Füllstoffen, einem oder mehreren Rheologie-Additiven, organischen Lösemitteln, sowie gegebenenfalls weiteren lacktechnischen Additiven, aufgebracht und in der Wärme vernetzt wird, worauf ohne vorherigen Auftrag einer Klarlackschicht eine mechanische Bearbeitung unter

Freilegung eines Teils der Metalloberfläche durchgeführt, die freigelegte Metalloberfläche chromatiert und anschließend auf die gesamte Oberfläche eine Klarlackschicht unter Verwendung eines Pulverlacks aufgebracht wird.

EP 0 587 099 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung und mechanischen Bearbeitung von Werkstücken aus chromatierbaren Metallen, wie Aluminium, Magnesium und deren Legierungen, das insbesondere für die Herstellung von Kraftfahrzeugteilen, beispielsweise Felgen, geeignet ist. Bei den Lackierungen liegen durch pigmenthaltige Lacke abgedeckte neben frei sichtbaren, durch Klarlacke beschichtete Metalloberflächen vor.

In der Automobil-Industrie werden in zunehmendem Maße Nichteisen-Metalle als Substrate eingesetzt, z.B. Aluminium oder Magnesium. Um einen ausreichenden Korrosionsschutz und gleichzeitig ein gutes, optisch einwandfreies Aussehen zu erzeugen, werden die Teile im allgemeinen mit einem Überzug versehen. Um allen Anforderungen gerecht zu werden und gleichzeitig noch eine nachträgliche Bearbeitung, beispielsweise von Aluminiumfelgen zu ermöglichen, werden bisher Mehrschichtlackierungen verwendet. Dabei wird im allgemeinen zuerst das Metallteil einer Chromatierung unterworfen, dann eine Grundierung aufgetragen und danach eine farb- oder effektgebende Basislackschicht aufgebracht. Um eine weitere mechanische Bearbeitung z.B. durch Coupieren, zu ermöglichen, ist es notwendig, auf den Basislack einen Klarlack aufzutragen. Nach dem Aufbringen und Einbrennen der beiden Lackschichten kann das Werkstück mechanisch bearbeitet werden. Nach der mechanischen Bearbeitung wird zur Erhaltung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung noch einmal chromatiert und danach ein weiterer Klarlacküberzug aufgetragen. Wird ein entsprechender Klarlackschutz vor dem mechanischen Bearbeiten nicht aufgetragen, so wird diesen Bearbeitungsvorgängen die Basislackschicht örtlich zerstört und es entsteht ein nicht einheitliches optisches Aussehen.

Dieses bekannte Verfahren weist den Nachteil auf, daß für eine notwendige mechanische Bearbeitung der Teile eine zusätzliche Klarlackschicht aufgetragen werden muß. Um danach den notwendigen Korrosions- und optischen Anforderungen zu entsprechen, müssen zusätzliche Verfahrensschritte durchgeführt werden. Für diese Arbeitsvorgänge sind die entsprechenden Applikationseinrichtungen notwendig. Das macht diese Vorgehensweise sehr aufwendig und störanfällig. Beispielsweise sind häufig Haftungsprobleme zwischen den Schichten zu bemerken.

Überzugsmittel zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen, z.B. Metallic-Lacken, sind schon in der Literatur beschrieben. So werden beispielsweise in der DE-A-19 49 372 sowie der EP-B-0 052 776 Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen beschrieben, die aus einem Metallic-Basislack und einem Klarlack-Überzugsmittel bestehen, wobei die Metallic-Basislacke aus Polyacrylaten oder Polyestern sowie Vernetzungsmitteln be-

stehen. Diese Basislacküberzugsmittel haben jedoch den Nachteil, daß sie erhebliche Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten. Ebenso ist eine nachträgliche Bearbeitung von Teilen, z.B. durch Coupieren, nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur mechanischen Bearbeitung von lackierten metallischen Werkstücken, das in vereinfachter Weise durchgeführt werden kann, bei dem Bearbeitungsschäden an der Lackierung vermieden werden und ein einheitliches optisches Aussehen erzielt wird. Das Verfahren soll die Herstellung von lackierten Metalloberflächen ermöglichen, die Teilbereiche mit frei sichtbaren Metalloberflächen neben mit pigmenthaltigen Lacken abgedeckten Oberflächenbereichen aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung von Lackierungen auf chromatierbaren Metallen, bei denen durch pigmentierte Lacke abgedeckte, sowie sichtbare, nur mit Klarlack beschichtete Teilbereiche der Metalloberfläche nebeneinander vorliegen, wobei zunächst eine Lackierung der gegebenenfalls vorbehandelten gesamten Metalloberfläche mit einem Basislack mit einem Festkörpergehalt von 15 bis 45 Gew.-%, einem Bindemittel auf der Basis von einem oder mehreren Polyestern und/oder Polymerisaten aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Vernetzern, Pigmenten und/oder Füllstoffen, einem oder mehreren Rheologie-Additiven, organischen Lösemitteln, sowie gegebenenfalls weiteren lacktechnischen Additiven, aufgebracht und in der Wärme vernetzt wird, worauf ohne vorherigen Auftrag einer Klarlackschicht eine mechanische Bearbeitung unter Freilegung eines Teils der Metalloberfläche durchgeführt, die freigelegte Metalloberfläche chromatiert und anschließend auf die gesamte Oberfläche eine Klarlackschicht unter Verwendung eines Pulverlacks aufgebracht wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die weitere Lackierung nach der mechanischen Behandlung mit einem Pulverlack. Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäß aufgetragenen Basislacküberzugsmittels beträgt, da es keiner Lackierung mit einem Klarlack vor der mechanischen Bearbeitung bedarf, 15 - 45 Gew.-%. Der Pulverlack haftet direkt, ohne Haftungsvermittler auf dem festkörperreichen Basislack.

Bei den Metallsubstraten zur Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich um übliche chromatierbare Metalle. Es sind dies bevorzugt Leichtmetalle, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium oder Legierungen davon. Es sind jedoch auch andere Metalle geeignet, wie beispielsweise Zink, Cadmium bzw. Legierungen, die derartige Metalle enthalten.

Die Werkstücke besitzen vor der Beschichtung schon im wesentlichen die endgültige Form. Es ist jedoch zur Erzielung von hohen technischen Anforderungen oder von bestimmten optischen Eigenschaften später noch notwendig, einen weiteren mechanischen Bearbeitungsschritt, insbesondere eine spanabhebende Bearbeitung, wie beispielsweise ein Coupieren, durchzuführen

Zur Vorbehandlung können übliche Schichten auf das Werkstück (Substrat) aufgebracht werden. Beispielsweise kann das Substrat einer Chromatierung unterzogen werden. Ebenso ist es möglich, eine Grundierungsschicht aufzubringen. Weiterhin können Schichten zur Haftverbesserung aufgebracht werden.

Bevorzugt wird eine Pulvergrundierung verwendet. Diese Grundierungsschicht kann auf Basis bekannter Polymerpulverbindemittel bestehen, z.B. Polyepoxide, Polyester, Polyurethane oder Polyamid. Dieser Überzug enthält die bekannten Additive, Katalysatoren und Pigmente, insbesondere auch Korrosionsschutzpigmente. Dieses Überzugsmittel wird nach üblichen Verfahren, wie elektrostatischem Pulverspritzen, aufgetragen. Danach wird die Pulvergrundierung durch Erwärmen zum Verfließen und zum chemischen Vernetzen gebracht. Besonders bevorzugt wird vor der Grundierung eine Chromatierung durchgeführt. Die Chromatierung kann unter üblichen, dem Fachmann geläufigen Bedingungen erfolgen.

Nach der durchgeführten Vorbehandlung wird der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack, beispielsweise auf die vernetzte Grundierungsschicht, aufgetragen. Der Auftrag kann nach üblichen Spritzverfahren erfolgen, beispielsweise durch elektrostatische Spritzverfahren oder durch Druckluftspritzverfahren. Die so aufgetragene Basislacksschicht wird gegebenenfalls nach einer Ruhepause, die gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden kann, in der das Überzugsmittel verfließen kann, durch Erhitzen vernetzt. Die Einbrenntemperatur beträgt beispielsweise 80 - 200 °C, bevorzugt 90 - 160 °C. Die Schichtdicke der Basislacksschicht beträgt bevorzugt 5 - 40 µm, besonders bevorzugt 5 - 25 µm.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das für die Herstellung des Basislacküberzugs verwendete Überzugsmittel insbesondere:

10 - 35 Gew.-% eines oder mehrerer OH-Gruppen enthaltender Bindemittel auf der Basis von einem oder mehreren radikalischen Polymerisaten von einem oder mehreren ungesättigten Monomeren oder von Polyestern, jeweils mit einer zahlenmittleren Molmasse von 2000 - 100000 und einer OH-Zahl von 20 - 300,

2 - 20 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer auf der Basis von einem oder mehreren blockierten

Polyisocyanaten und/oder Melaminharzen, 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente und/oder Füllstoffe,

1 - 12 Gew.-% eines oder mehrerer Rheologie-Additive, (bei denen es sich beispielsweise um Weichmacherharze handeln kann),

0,1 - 5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer lacktechnischer Additive, sowie

55 - 85 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösemittel.

Der Festkörpergehalt des Überzugsmittels beträgt 15 - 45 Gew.-%. Allgemein können die erfindungsgemäß einsetzbaren Überzugsmittel, falls gewünscht, vor der Applikation mit Lösemittel auf eine geeignete Applikationsviskosität eingestellt werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Basislacküberzugsmittel enthält ein oder mehrere Polymerisate von polyfinisch ungesättigten Monomeren. Es kann sich hierbei um Homo- und Copolymerisate handeln; der Ausdruck "Polymerisat" wird zur Vereinfachung verwendet und soll beides umfassen.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare OH-Gruppen enthaltende Bindemittel sind in der EP-A-0 358 979 beschrieben. Es handelt sich um Polyolkomponenten auf Basis von olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die reaktiven OH-Gruppen können über die Polymerisation von entsprechend funktionisierten ungesättigten Monomeren in das Bindemittelmolekül eingeführt werden. Das Bindemittel soll reaktive Hydroxylgruppen enthalten mit einer OH-Zahl zwischen 20 bis 300, bevorzugt 40 bis 200 mg KOH/g Festharz. Die Säurezahl liegt unter 20, bevorzugt unter 10 mg KOH/g Festharz. Das Molekulargewicht beträgt von 500 bis 100000, bevorzugt von 2000 bis 20000 (Gelpermeationschromatographie, GPC, mit Polystyrolstandard). Die Anzahl der reaktiven Hydroxylgruppen muß so groß sein, daß eine ausreichende Vernetzung sichergestellt ist. Sind zu wenig OH-Gruppen vorhanden, so vernetzt der Film nicht ausreichend und seine mechanische Stabilität ist schlecht. Ist der Anteil zu hoch, so entstehen spröde Filme, die keine ausreichende Flexibilität und Haftung mehr aufweisen.

Die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polymerisate aus olefinisch ungesättigten Monomeren ist im Prinzip bekannt. Es können die üblichen ungesättigten Monomeren eingesetzt werden. Beispiele für solche Monomere sind Styrol, Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, (der hier und im folgenden gebrauchte Ausdruck (Meth)acryl bezeichnet acryl und/oder Methacryl), Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 - 12 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. Methylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat. Es können auch Gemische derartiger Monomere eingesetzt werden. Monomere mit funktionellen Gruppen sind beispielsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit 2

bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat oder Hydroxybutylacrylat, sowie Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind solche, die Epoxygruppen in der Seitenkette aufweisen, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat. Weitere funktionalisierte Monomere sind z.B. N-Methoxymethyl(meth)acrylamid. Über difunktionellen Gruppen solcher Monomere können nach dem Polymeraufbau gegebenenfalls polymeranaloge Reaktionen durchgeführt werden, d.h. es können weitere Modifizierungen des Bindemittelmoleküls vorgenommen werden.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung in organischer Lösung mit kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Polymerisationsverfahren. Als Lösemittel kommen beispielsweise Aromaten wie Toluol oder Xylol, Ester wie Butylacetat oder Methoxypropylacetat, Ester wie Butylglykol, Tetrahydrofuran oder Ethylglykolether, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, in Betracht. Der Gehalt an Lösemitteln kann durch Destillation bevorzugt im Vakuum vor der Weiterverarbeitung vermindert werden. Bevorzugt sind Lösemittel, die bei der späteren Verwendung der Bindemittel im Überzugsmittel nicht zu Störungen führen.

Die Copolymerisation erfolgt in bekannter Weise unter Zusatz von radikalischen Initiatoren, gegebenenfalls auch Reglern, bei Temperaturen von z.B. 50 bis 160 °C. Sie erfolgt in einer Flüssigkeit, in der sich Monomere und Polymere gemeinsam lösen. Als Initiatoren, die in organischen Lösemitteln löslich sind, werden z.B. 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Monomerenmenge an Peroxiden und/oder Azoverbindungen eingesetzt. Als Initiatoren können z.B. Peroxide, Perester oder thermisch in Radikale zerfallende Azoverbindungen eingesetzt werden. Die Zugabe der Additive kann kontinuierlich oder stufenweise erfolgen.

Durch den Einsatz von Reglern kann die Molmasse in bekannter Weise herabgesetzt werden. Bevorzugt werden hierzu Mercaptane, halogenhaltige Verbindungen und andere radikalübertragende Substanzen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind n- oder tertiär Dodecylmercaptan, Tetrakismercaptopentacerythrit. Sie werden in Mengen von höchstens 3 Gew.-% bezogen auf das Monomerenmisch zugegeben.

Als weitere Polyolkomponente können Bindemittel auf Basis von Polyestern eingesetzt werden. Es handelt sich um linear oder verzweigte, ölfreie Polyester auf Basis von zwei- oder mehrwertigen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen gesättigten Polyalkoholen, sowie aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen zwei- oder mehrbasischen Carbonsäuren, die gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Monoalkoholen polykondensiert werden können. Polyester mit einer entsprechenden Zusammensetzung sind beispielsweise in

den DE-A-26 29 930 oder DE-A-22 53 300 beschrieben.

Die Alkohole enthalten vorzugsweise 2 bis 21 C-Atome, die Dicarbonsäuren vorzugsweise 5 bis 10 C-Atome. Beispiele für Alkohole sind Hexandiol-2,5, Neopentylglykol, Heptandiol-1,7, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 oder 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan. Beispiele für Carbonsäuren sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure oder Butylisophthalsäure. Es können auch geringe Mengen an Tricarbonsäuren oder Tri- oder Polyalkoholen zur Erzielung von Verzweigungen im Molekülgerüst eingesetzt werden.

Diese Polyester können auch durch Reaktion mit Diisocyanaten im Molekulargewicht vergrößert werden. Gegebenenfalls können über reaktive Gruppen, z.B. OH-Gruppen oder COOH-Gruppen, weitere Modifizierungen durchgeführt werden. Ebenso ist es möglich, durch Einreagieren von ionische Gruppen enthaltenden Diolen polare Gruppen in das Molekülgerüst einzuführen. Diese können Haftungseigenschaften beeinflussen. Beispiele für solche Verbindungen sind z.B. Dihydroxypropionsäure.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyester haben eine Molmasse (Zahlenmittel, M_n) von 500 - 15000, bevorzugt von 1500 - 5000. Die OH-Zahl beträgt zwischen 20 und 300, bevorzugt zwischen 40 und 200. Die Säurezahl beträgt bevorzugt unter 15.

Die Herstellung der Polyester erfolgt nach bekannten Verfahren. Bevorzugt wird eine stufenweise Reaktion. Sie können beispielsweise azeotrop hergestellt werden oder in der Schmelze. Die Reaktionstemperatur liegt z.B. bei 150 bis 240 °C. Nach Erreichen der Endwerte kann der Polyester zur Erzielung einer guten Verarbeitungsviskosität gegebenenfalls mit Lösemitteln verdünnt werden.

Über die einsetzbaren Dicarbonsäuren oder Polyalkohole können die Polyester in ihren Eigenschaften beeinflusst werden. So erhöhen höherkettige aliphatische Alkohole die Flexibilität der Polyester, aromatische Dicarbonsäuren vermindern die Elastizität. Der Verzweigungsgrad ist über die Menge von Tri- oder Polycarbonsäuren oder Tri- oder Polyalkoholen zu beeinflussen. Die Anzahl von polaren Gruppen, z.B. OH-Gruppen, Ethergruppen, Urethangruppen erhöhte die Polarität der vernetzten Lackschicht und beeinflusst die Haftung.

Im erfindungsgemäß verwendeten Überzugsmittel können Rheologie-Additive mitverwendet werden. Beispielsweise geeignet sind Weichmacher oder zusätzliche Bindemittel, wie sie üblich und in der Literatur beschrieben sind. Bei den zusätzlich vorhandenen Bindemitteln handelt es sich beispielsweise um nicht reaktive Bindemittel

oder um solche, die funktionelle Gruppen enthalten. z.B. OH-Gruppen. Beispiele dafür sind OH-haltige Polyurethanharze, Polyharnstoffharze oder Celluloseester. Beispiele für nicht-reaktive Zusatzharze sind Polyurethanharze, Caramidharze oder niedermolekulare Polyester. Diese Bindemittel sollen eine OH-Zahl bis zu 150 mg KOH/g Festharz aufweisen und eine Molmasse von 500 bis 100000.

Die eingesetzten Harze müssen mit dem Bindemittel verträglich sein und dürfen auch nach dem Vernetzen nicht aus dem Überzugsmittel migrieren. Das kann anderenfalls zu Film- und Haftungsstörungen der benachbarten Schichten führen. Über Art und Menge dieser zusätzlichen Bindemittel können die Eigenschaften des Überzugsmittels beeinflusst werden, z.B. Rheologie, Elastizität, Haftung oder die Glasübergangstemperatur. Es ist darauf zu achten, daß durch die Zusatzharze die Vernetzungsdichte nicht zu sehr vermindert wird, da sonst zu weiche Überzüge entstehen, die keine mechanisch stabile Mehrschichtlackierung ergeben.

Bei den in den erfindungsgemäß verwendeten Überzugsmitteln einsetzbaren Vernetzern handelt es sich um Vernetzer auf Basis von Melaminharzen oder auf Basis von blockierten Polyisocyanaten. Diese Vernetzer sind handelsüblich und schon in der Literatur beschrieben. Zu geeigneten Aminharzen zählen beispielsweise alkylierte Kondensate, die durch Umsetzung vom Aminotriazin und Amidotriazin mit Aldehyden hergestellt werden. Nach bekannten technischen Verfahren werden Amine oder Aminogruppen tragende Verbindungen wie Melamin, Guanamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Dicyandiamid oder Harnstoff in Gegenwart von Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, kondensiert. Die Reaktivität derartiger Aminharze wird bestimmt durch den Kondensationsgrad, das Verhältnis der Amin- bzw. Amidkomponenten zu Formaldehyd und durch die Art des verwendeten Veretherungsalkohols. Beispiele für derartige Harze und ihre Herstellung werden in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", 1963, Seite 357, beschrieben.

Beispiele für Polyisocyanat-Vernetzer sind übliche Lackpolyisocyanate wie beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate, z.B. hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylen-2,4-diisocyanat, 4-Diisocyanatodiphenylmethan. Diese Diisocyanate können durch Reaktion polymerisiert werden und weisen dann Biuret-, Allophanat-, Urethan- oder Isocyanuratgruppen auf. Ebenso ist es möglich, durch Umsetzung mit Polyolen, z.B. Trimethylolpropan, NCO-haltige Oligomere herzustellen. Die Isocyanatgruppen werden mit üblichen Verkappungsmitteln verkappert. Beispiele dafür sind Ketoxime, cyclische Lactame, niedermolekulare aliphatische Alkohole oder nieder-

molekulare aliphatische Amine. Verfahren zur Verkappung und Oligomerisierung der Isocyanate sind dem Fachmann geläufig.

Das Mengenverhältnis von vernetzungsfähigen Bindemitteln zu Vernetzern beträgt bevorzugt 80 : 20 bis 50 : 50, jeweils bezogen auf das Festharzgewicht. Die Reaktivität der Vernetzer kann gegebenenfalls durch Zugabe von Katalysatoren gesteigert werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Pigmente und Füllstoffe umfassen organische sowie anorganische Effekt- und Farbpigmente und Füllstoffe. Beispiele dafür sind transparente oder deckende Farbpigmente, z.B. Titandioxid, Eisenoxid sowie organische Farbpigmente; Effektpigmente, wie z.B. fein verteilte Metallpigmente oder Perlglanzpigmente; Füllstoffe wie Aluminiumsilikat, Bariumsulfat oder Glimmer. Ebenfalls ist die Verwendung von transparenten anorganischen oder organischen Pigmenten möglich, z.B. hochdisperse Kieselsäure, hochdisperses Titandioxid. Gegebenenfalls können fein verteilte vernetzte Polymer-Mikroteilchen eingesetzt werden. Bevorzugt werden fein verteilte Aluminiumpigmente eingesetzt.

Weiterhin kann das Überzugsmittel lacktechnische Additive enthalten, beispielsweise weitere die Rheologie beeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure, Schichtsilikate oder polymere Harnstoffverbindungen; Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Antischaummittel, wie beispielsweise silikonhaltige Verbindungen; Netzmittel sowie Substanzen zur Beeinflussung der Leitfähigkeit. Unter Netzmitteln werden auch bekannte Pastenharze verstanden, wie sie z.B. in der EP-A-0 260 447 beschrieben sind, die zum besseren Dispergieren und Vermahlen der Pigmente eingesetzt werden können. Zum Beschleunigen der Reaktion können Katalysatoren wie beispielsweise Amine oder Schwermetallsalze eingesetzt werden, es ist jedoch auch möglich, durch thermische Energie ohne Einsatz eines Katalysators zu härten.

Als Lösemittel sind übliche lacktechnische Lösemittel geeignet, diese können von der Herstellung der Bindemittel stammen. Beispiele für solche Lösemittel sind Glykolether, z.B. Diethylenglykoldimethylether, Ethoxypropanol, Butylglykol; Alkohole z.B. Isopropanol oder n-Butanol, Glykole z.B. Ethylenglykol; N-Methylpyrrolidon sowie Ketone wie Methylethylketon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Xylol oder C₆-C₁₂ lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Über die Auswahl der Lösemittel kann der Verlauf sowie die Viskosität des Überzugsmittels beeinflusst werden. Über den Siedepunkt der eingesetzten Lösemittelmischung kann das Abdunstverfahren beeinflusst werden.

Die Methoden zur Herstellung des Überzugsmittels sind bekannt. Beispielsweise können die

Pigmente und/oder Füllstoffe in einem Teil der Bindemittel dispergiert und vermahlen werden. Dabei können auch spezielle Pastenharze eingesetzt werden. Die Viskosität kann durch Zugabe von Lösungsmittelanteilen auf einen geeigneten Wert eingestellt werden. Nach dem Vermahlen können die weiteren Lackbestandteile, beispielsweise weitere Bindemittel, Vernetzer, Rheologie beeinflussende Mittel, Entschäumer, Antikratermittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren oder Lösemittel zugesetzt werden. Es ist darauf zu achten, daß die verwendeten Bestandteile miteinander verträglich sind und eine lagerstabile Überzugsmittelzusammensetzung ergeben.

Nach dem Auftragen der Basisschicht wird das Werkstück erhitzt. Dabei vernetzt der aufgetragene Basislacküberzug zu einem dichten, zähelastischen Film. nach dem Vernetzen kann das Werkstück ohne weitere Zwischenschicht (insbesondere ohne Klarlackschicht) bearbeitet werden. Es können mechanische Bearbeitungen durchgeführt werden, insbesondere spanabhebende Behandlungen, z.B. Coupieren. Durch die dabei entstehenden Späne wird die Oberfläche nicht mehr beschädigt und die Oberflächengüte wird nicht beeinträchtigt. Nach Abschluß der Bearbeitungsvorgänge wird die Oberfläche von Verunreinigungen, z.B. Partikeln, gereinigt.

Nach der mechanischen Bearbeitung des lackierten Werkstücks erfolgt eine Chromatierung, worauf eine weitere Lackierung durchgeführt werden kann, z.B. durch Auftrag einer Klarlackschicht. Die Chromatierung verbessert die Eigenschaften des Mehrschichtaufbaus, z.B. das Haftungs- oder Korrosionsverhalten. Im allgemeinen wird die Chromatierung vor Auftrag der weiteren Lackschicht getrocknet. Bei der Chromatierung handelt es sich insbesondere um eine klare bzw. farblose Chromatierung.

Zur Herstellung der Klarlackschicht können übliche Pulverlacke eingesetzt werden. Diese können als Bindemittelbasis z.B. Polyurethanpulver oder Polyesterpulver enthalten, sowie die üblichen Pigmente und/oder Additive.

Sie werden nach bekannten Verfahren, wie elektrostatisches Pulverspritzen, appliziert. Nach dem Auftragen wird das Klarlacküberzugsmittel durch Erwärmen zum Verfließen gebracht und vernetzt. Die entstehende Klarlackschichtdicke beträgt bevorzugt 10 bis 100 µm.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Mehrschichtlackierung, hergestellt durch Auftragen einer farb- oder effektgebenden Basisschicht auf ein gegebenenfalls chromatiertes und grundiertes Substrat, Vernetzen des Überzugs durch Erhitzen, nachfolgender mechanischer Bearbeitung, Chromatieren und anschließendem Auftragen eines Pulverklarlacküberzugs. Bei der erfindungsgemäßen

Mehrschichtlackierung wird das Substrat gegebenenfalls einer Vorbehandlung aus Chromatierung und/oder nachfolgender Grundierung unterworfen.

Die erfindungsgemäß erhaltene Mehrschichtlackierung weist eine gute Oberfläche auf und zeigt einen guten Korrosionsschutz. Die Haftung zwischen den Schichten ist gut und zeigt auch bei Belastung im Feuchtraumklima keine Enthaftungsstörungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zum Beschichten von Teilen für die Kraftfahrzeugindustrie. Als Teile bzw. Werkstücke kommen insbesondere Felgen, beispielsweise Aluminiumfelgen, in Betracht. Das erfindungsgemäße Verfahren vereinfacht die Arbeitsweise durch die Einsparung eines zusätzlichen Beschichtungsvorgangs, nämlich einer Klarlackbeschichtung, wie sie im Stand der Technik vor der mechanischen Bearbeitung des lackierten Werkstücks erforderlich ist. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäß bearbeiteten Teile eine verminderte Fehlerquote, insbesondere verminderte Haftungsstörungen der beschichteten Teile. Die Oberfläche der erfindungsgemäß bearbeiteten Werkstücke zeigt ein gutes optisches Aussehen und gute Korrosionseigenschaften.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung eines Basisüberzugsmittels

32 % eines handelsüblichen Polyesters (OH-Zahl 80, Säurezahl 10; 50 % Festkörper) werden mit 12 % eines hochmethanolveretherten Melaminharzes (55 % Festkörper), 6 % eines Weichmachers auf Carbamidsäurebasis vermischt. Dazu werden 18 % Xylol sowie 3,5 % Isobutanol gegeben und 2 % eines Celluloseacetobutyrate sowie 1 % eines Magnesiumsilikats untergemischt. Es werden 6 % einer handelsüblichen Aluminiumbronze untergemischt und 0,5 % eines handelsüblichen Verdickers (Acrylsäurebasis) zugegeben und gründlich homogenisiert. Es wird mit ca. 19 % Butylacetat auf einen geeigneten Festkörper verdünnt.

Beispiel 2

Herstellung einer Lackierung

Ein Aluminiumsubstrat wird gelbchromatiert und mit einer handelsüblichen Pulvergrundierung (Basis Polyesterharz) versehen. Die Vernetzungstemperatur beträgt 215 °C für 25 min. Danach wird ein Basislack nach Beispiel 1 mittels Spritzapplikation aufgetragen. Die Vernetzungstemperatur beträgt 170 °C für 25 min. Das so beschichtete Sub-

strat wird coupiert. Dabei treten keine Beschädigungen auf. Das coupierte und danach gereinigte Substrat wird einer Klar-Chromatierung unterzogen und dann mit einem handelsüblichen Pulverklarlack (Basis Polyurethanharz) beschichtet. Das Substrat wird 25 min. bei 215 °C eingebrannt.

Lackaufbau: gelb-Chromatierung
60 µm handelsübliche Pulvergrundierung (Fa. Herberts Nr. 4803 2204)
15 µm Basislack von Beispiel 1
Klar-Chromatierung
70 µm handelsüblicher Pulverklarlack (Fa. Herberts Nr. 4800 5177).

Die Prüfung auf Feuchtraumbeständigkeit (DIN 50 017 Kondenswasserprüfklimat; Zwischenschichthaftung Cass-Test DIN 50 021) zeigt ein gutes Ergebnis. Der Aufbau ist kratzfest und zeigt ein gutes optisches Verhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lackierungen auf Werkstücken aus chromatierbaren Metallen, bei denen durch pigmentierte Lacke abgedeckte, sowie sichtbare, nur mit Klarlack beschichteten Teilbereiche der Metalloberfläche nebeneinander vorliegen, wobei zunächst eine Lackierung der gegebenenfalls vorbehandelten gesamten Metalloberfläche mit einem Basislack mit einem Festkörpergehalt von 15 bis 45 Gew.-%, einem Bindemittel auf der Basis von einem oder mehreren Polyestern und/oder Polymerisaten aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Vernetzern, Pigmenten und/oder Füllstoffen, einem oder mehreren Rheologie-Additiven, organischen Lösemitteln, sowie gegebenenfalls weiteren lacktechnischen Additiven, aufgebracht und in der Wärme vernetzt wird, worauf ohne vorherigen Auftrag einer Klarlackschicht eine mechanische Bearbeitung unter Freilegung eines Teils der Metalloberfläche durchgeführt, die freigelegte Metalloberfläche chromatiert und anschließend auf die gesamte Oberfläche eine Klarlackschicht unter Verwendung eines Pulverlacks aufgebracht wird. 25
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Werkstück einer Vorbehandlung durch Chromatieren unterzieht. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Werkstück einer Vorbehandlung durch Aufbringen eines Grundierungsüberzugs und gegebenenfalls einer oder mehrerer Schichten zur Haftverbesserung un- 35

terzieht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Werkstück zur Vorbehandlung zunächst einer Chromatierung und anschließend einer Grundierung unterzieht. 40
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Auftrag der Basislackschicht ein Basislacküberzugsmittel verwendet, das enthält:
10 - 35 Gew.-% eines oder mehrerer OH-Gruppen enthaltender Bindemittel auf der Basis von radikalischen Polymerisaten von einem oder mehreren ungesättigten Monomeren oder von Polyestern, jeweils mit einer zahlenmittleren Molmasse von 2000 - 100000 und einer OH-Zahl von 20 - 300,
2 - 20 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer auf der Basis von einem oder mehreren blockierten Polyisocyanaten und/oder Melaminharzen,
0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente und/oder Füllstoffe,
1 - 12 Gew.-% eines oder mehrerer Rheologie-Additive,
0,1 - 5 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer lacktechnischer Additive, sowie
55 - 85 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösemittel. 45
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Basislackschicht in einer Trockenfilmstärke von 5 - 40 µm aufbringt. 50
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Werkstücke solche auf der Basis von Aluminium, Magnesium und/oder deren Legierungen behandelt. 55
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Werkstücke Teile von Kraftfahrzeugen, insbesondere Felgen, behandelt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93114294.7
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	DE - A - 3 838 452 (NOMURA & HIROHIKO) * Patentansprüche *	1, 4	B 05 D 1/38 B 05 D 3/02 B 05 D 5/06 B 05 D 7/16
A	DE - A - 3 414 601 (MOSSER & EDDINGER) * Patentansprüche *	1	C 23 C 22/24 C 09 D 167/02
D, A	DE - A - 1 949 372 (CELANESE CORP.) * Patentansprüche *	1	
D, A	EP - B - 0 052 776 (BASF FARBEN + FASERN) * Patentansprüche *	1	
D, A	DE - C - 2 629 930 (UNILEVER N.V.) * Patentansprüche *	1	
D, A	DE - A - 2 253 300 (BAYER AG) * Patentansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
D, A	EP - A - 0 260 447 (HERBERTS GMBH) * Zusammenfassung *	1	B 05 D C 23 C C 09 D
D, A	EP - A - 0 358 979 (BAYER AG) * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 29-11-1993	Prüfer SCHÜTZ
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			