



(11)

EP 1 594 629 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.07.2009 Patentblatt 2009/28

(51) Int Cl.:
B05D 7/14 ^(2006.01) **B05D 7/00** ^(2006.01)
B05D 3/14 ^(2006.01) **B05D 3/08** ^(2006.01)
B05D 3/10 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04706659.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/000851

(22) Anmeldetag: **30.01.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/071678 (26.08.2004 Gazette 2004/35)

(54) **Verwendund eines Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtbeschichtung zur Herstellung und/oder Reparatur einer Automobil(serien)lackierung**

Use of a process for making a multilayer coating for making and/or repairing a (serial) car paint

Utilisation d'un procédé pour élaborer un revêtement multicouche pour faire et/ou réparer une peinture de voiture (en série)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

- **BAUMGART, Hubert**
48163 Münster (DE)
- **DIRKING, Theodora**
48145 Münster (DE)

(30) Priorität: **15.02.2003 DE 10306357**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.11.2005 Patentblatt 2005/46

(74) Vertreter: **Leifert & Steffan**
Patentanwälte
Postfach 10 40 09
40031 Düsseldorf (DE)

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings AG**
48165 Münster (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-20/04031272 DE-A- 10 242 177
GB-A- 1 218 042 US-A- 4 567 106
US-A- 4 980 196 US-A- 5 154 978
US-B1- 6 214 422

(72) Erfinder:

- **HOLZAPFEL, Klaus**
59387 Ascheberg (DE)
- **MAYENFELS, Peter**
48163 Münster (DE)

EP 1 594 629 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtbeschichtung, z. B. Mehrschichtlackierung, zur Herstellung und/oder Reparatur einer Automobil (serien) lackierung bei dem auf eine erste Beschichtung (A) ein nachfolgender Beschichtungsstoff (B) aufgebracht und gehärtet wird.

[0002] Für eine Kraftfahrzeugserienlackierung, insbesondere eine Automobilserienlackierung von hoher Qualität, werden bekanntermaßen Farbe und/oder Effekt gebende Mehrschichtlackierungen aus Primer, Elektrotauchlackierung, Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, Basislackierung und Klariackierung verwendet. Die Klariackierungen müssen hohe Anforderungen hinsichtlich der optischen und ästhetischen Eigenschaften (Appearance) sowie der Härte, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Etch-Beständigkeit und Witterungsstabilität erfüllen.

[0003] An eine Reparaturlackierung werden die gleichen Anforderungen in Bezug auf die Eigenschaften gestellt wie an die Serienlackierung, d. h. es werden hohe Beständigkeiten gegen Witterungseinflüsse, Chemikalien und mechanische Belastungen erwartet (vgl. oben). Bei den Reparaturlackierungen handelt es sich um eine Nach- bzw. Überlackierung entweder einer beispielsweise durch einen Unfall beschädigten Stelle eines Automobils oder eine Verlaufs- oder eine vollständige Überlackierung eines bereits lackierten Automobils aufgrund von Lackschäden, Farbtonunterschieden oder sonstigen unerwünschten Störungen im bereits aufgetragenen Lack. Der für die Reparatur eingesetzte Lack muss auf der obersten Schicht der ursprünglichen Lackierung (Serienlackierung) haften und diese vollständig benetzen. Dabei soll eine aufwändige mechanische Vorbehandlung wie Anschleifen vermieden werden. Bei der Serienlackierung können die eingesetzten Lacke der unteren Schicht und der oberen Schicht bereits bei deren Herstellung aufeinander abgestimmt werden, so dass eine gute Benetzung und Haftung üblicherweise gewährleistet ist. Eine solche Abstimmung ist bei der Reparatur nicht möglich. Zum einen ist eine Benetzung/Haftung auf der obersten Deckschicht der Serienlackierung durch den Reparaturlack schwer aufgrund der (benötigten) Eigenschaften der Deckschicht zu erreichen. Diese ist nämlich stark vernetzt, unpolar, nicht reaktiv und inert.

[0004] Andererseits muss der Reparaturlack auch gleichzeitig auf den unteren Schichten haften, falls die darüberliegenden Schichten abgeplatzt sind. Hinzu kommt, dass die Härtung der Reparaturlacke bei relativ geringen Temperaturen erfolgen muss, da sonst Kunststoff- und Gummiteile am Fahrzeug leiden. Somit wären die mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer und thermischer Strahlung härtbaren Lacke für solche Aufgaben bevorzugt, da deren Härtung bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

[0005] Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften ist die Anwendung dieser Lacke in der Automobilindustrie besonders erwünscht. Sie weisen einen besonders guten Glanz, eine hohe Härte, eine ausgezeichnete Bewitterungsstabilität und gute Kratzbeständigkeit auf.

[0006] Allerdings ist der Einsatz dieser Lacke als Serienlacke in der Automobilindustrie bisher erschwert, da die Haftung einer darauf nachfolgend aufzutragenden Lackschicht schlecht ist und eine nur unzureichende Benetzung der mit diesen Lacken hergestellten Beschichtungen erfolgt.

[0007] Eine gute Benetzung der (unteren) Beschichtung durch den nachfolgend aufgetragenen Beschichtungsstoff und eine anschließende ausgezeichnete Haftung des ausgehärteten Lackes auf der Beschichtung ist jedoch notwendig, um auf der unteren Beschichtung einen weiteren Lack, z. B. Decklack aufzutragen oder um eine Reparaturlackierung durchzuführen und eine dauerhafte Verbindung der Schichten und somit eine Mehrschichtbeschichtung hoher Qualität und Beständigkeit zu erhalten.

[0008] Dies gilt auch für Reparaturlackierungen. Insbesondere bei der Reparatur von Mehrschichtlackierungen bestehend aus Primer, Elektrotauchlackierung, Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, Basislackierung und Klariackierung. So muss z. B. bei einer nur geringfügigen Beschädigung des Klarlacks dieser zur Reparatur mit sich selbst überlackiert werden, wobei es durch die unterschiedlichen Eigenschaften des ausgehärteten Klarlacks und der des noch aufzutragenden flüssigen Klarlacks zu Problemen der Benetzung und der anschließenden Haftung kommt (vgl. oben). Diese Probleme verstärken sich weiter, wenn nicht nur die Klariackierung, sondern noch weitere darunterliegende Schichten abgeplatzt sind und diese zur Erhaltung des optischen Gesamteindrucks ebenfalls repariert bzw. neu aufgebaut werden müssen.

[0009] Aus der EP 0349749A1 ist die Verwendung einer Plasma-Vorbehandlung von lackierten Bauteilen zur Erhöhung der Haftfähigkeit einer nachfolgend aufzubringenden zweiten Lackschicht bekannt. Wie das Verhältnis der Oberflächenspannungen sein soll, wird nicht angegeben. Ferner geht eine Anwendung auf mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer Strahlung und thermisch gehärtete Beschichtungen nicht hervor.

[0010] Aus DE101 07 613 und DE 101 08 723 ist es darüber hinaus bekannt, mittels Beeinflussung der Oberflächenenergie gezielte Oberflächenbeschichtungen durchzuführen.

[0011] US 5,154,978 A offenbart in Beispiel 10 ein Verfahren zur Beschichtung eines Magnets mit einer ersten Beschichtung von Parylene. Diese Beschichtung wird vor dem Auftragen einer Acrylharz-Beschichtung durch eine Niederdruckplasmatechnik modifiziert.

[0012] GB 1 218 042 A offenbart ein Verfahren zur Beschichtung eines Bandes mit einer ersten Polyäthylenbeschichtung. Diese Beschichtung wird vor dem Auftragen einer zweiten Beschichtung durch eine Coronaentladung modifiziert.

[0013] US 4,980,196 A offenbart in Ansprüchen 11 und 12 ein Verfahren zur Beschichtung von Stahl mit einer ersten Organosilanbeschichtung. Diese Beschichtung wird vor dem Auftragen einer zweiten Beschichtung durch einen Plasmabehandlungsschritt modifiziert.

[0014] US 4,567,106 A offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Polyolefin mit einer Beschichtung von Polyurethan. Das Substrat wird vor dem Auftragen der Beschichtung durch eine Behandlungstechnik (o.a. Beflammen oder Coronaentladungsprozess) modifiziert. Das Polyäthylen-Substrat kann selbst eine Beschichtung auf einem metallischen Substrat sein.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher die Verwendung, eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Mehrschichtbeschichtungen zur Herstellung und/oder Reparatur einer Automobil (serien) lackierung zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist, sondern das weitgehend unabhängig von den herrschenden Bedingungen, insbesondere was Temperatur und Luftfeuchtigkeit betrifft, und auch unter extremen Bedingungen anwendbar ist. Dabei soll jede nachfolgend aufzubringende Schicht auf der vorherigen Schicht gut haften und diese ferner vollständig benetzen.

[0016] Insbesondere soll die Reparatur der Beschichtung durch das neue Verfahren ermöglicht werden und die so erhaltene reparierte Stelle soll bei hohen und niederen Temperaturen, hoher und niedriger Luftfeuchtigkeit sowie unter rasch zwischen diesen Extremen wechselnden Bedingungen, wie sie im Tropenklima und im Wüstenklima herrschen, bei hoher Strahlungsintensität und bei intensiver mechanischer und chemischer Belastung keine Beschädigung erleiden bzw. eine beständige Reparaturackierung hoher Qualität ergeben, unabhängig davon auf welchen der Schichten der Mehrschichtbeschichtung der zur Reparatur eingesetzte Beschichtungsstoff aufgebracht wird.

[0017] Insbesondere soll das neue Verfahren zuverlässig bei einer möglichst großen Auswahl an Beschichtungen und Beschichtungsstoffen anwendbar sein, wobei besonderes Augenmerk auf die mit Hilfe von aktinischer Strahlung gehärteten Beschichtungen bzw. härtbaren Beschichtungsstoffe gelegt wurde.

[0018] Demgemäß wurde die erfindungsgemäße Verwendung eines Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtbeschichtung gefunden, bei dem man auf eine erste Beschichtung (A) einen nachfolgenden Beschichtungsstoff (B) aufbringt und härtet wird, wobei man die erste Beschichtung (A) modifiziert und den Beschichtungsstoff (B) derart ausählt, dass der Quotient (Q) aus Oberflächenenergie der zweiten Beschichtung (B) und Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) kleiner oder gleich 1 ist, wobei der Quotient (Q) eingestellt wird, indem die Oberfläche der Beschichtung (A) modifiziert wird, indem die Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) durch eine oder eine Kombination der Methoden Niederdruckplasmatechnik, Atmosphärendruckplasmatechnik, Beflammen, Fluorieren und Silikatisieren erhöht wird, und wobei die erste Beschichtung (A) ein strahlenhärtbares Bindemittel gewählt aus der Gruppe bestehend aus (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, ungesättigten Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und deren entsprechenden Methacrylaten umfasst.

[0019] Der Quotient Q berechnet sich indem man die Oberflächenenergie der zweiten Beschichtung (B) durch die Oberflächenenergie der Beschichtung (A) teilt.

[0020] Durch die erfindungsgemäße Verwendung ist eine gute Benetzung der unteren Beschichtung (A) durch den nachfolgend aufgetragenen Beschichtungsstoff (B) und eine anschließende ausgezeichnete Haftung der Beschichtung (B) auf der Beschichtung (A) möglich.

[0021] Weiterhin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung einer Mehrschichtbeschichtung weitgehend unabhängig von den herrschenden Bedingungen, insbesondere was Temperatur und Luftfeuchtigkeit betrifft und ist auch unter extremen Bedingungen anwendbar. Dabei haftet jede nachfolgend aufzubringende Schicht gut auf der vorherigen Schicht und benetzt diese vollständig.

[0022] Auch wird die Reparaturfähigkeit der Beschichtung durch die neue Verwendung verbessert. Die so erhaltene reparierte Stelle ist bei hohen und niederen Temperaturen, hoher und niedriger Luftfeuchtigkeit sowie unter rasch zwischen diesen Extremen wechselnden Bedingungen, wie sie im Tropenklima und im Wüstenklima herrschen, haltbar und erleidet bei hoher Strahlungsintensität und bei intensiver mechanischer und chemischer Belastung keine Beschädigung, sondern ergibt eine beständige Reparaturackierung hoher Qualität unabhängig davon auf welcher Schicht der Mehrschichtbeschichtung der Beschichtungsstoff aufgebracht wird.

[0023] Ferner ist durch die erfindungsgemäße Verwendung der Erfolg einer Überlackierung oder Reparaturlackierung gegeben, da eine Benetzbarkeit und anschließend Haftung garantiert wird. Der Lackierer wird durch die erfindungsgemäße Lehre nämlich angeleitet, dass er den Erfolg seiner Lackierung hinsichtlich Benetzung und Haftung sicherstellen kann, indem er den Quotienten Q auf einen Wert kleiner gleich 1, vorzugsweise kleiner gleich 0,95 und insbesondere 0,9 einstellt

[0024] Die Einstellung des Quotienten Q erfolgt durch Modifizierung der Beschichtung (A) und Auswahl des Beschichtungsstoffs (B) so wie dies üblicherweise bei einer ersten Serienlackierung aus Basislack und Klariack vorgenommen wird.

[0025] Zur Einstellung des Quotienten Q wird die Beschichtung (A), insbesondere die Oberfläche der Beschichtung (A) modifiziert, weil z. B. sonst ein anderer optischer Eindruck entsteht oder eine Überlackierung mit sich selbst nötig

ist. Dazu wird eine oder eine Kombination der folgenden Methoden zur Oberflächenbehandlung der eingesetzt : Niederdruckplasmatechnik, Atmosphärendruckplasmatechnik, Beflammen, Fluorieren, Silikatisieren.

[0026] Ferner kann die Beschichtung (A) mit flüssigen Primern z. B. durch Tauchen, Besprühen und Bepinseln behandelt werden. Auch kann die dielektrische Barriereentladung (Corona) zur Oberflächenbehandlung verwendet werden.

[0027] Die genannten Methoden sind dem Fachmann geläufig und können den nachfolgenden Zitaten entnommen werden (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 416 "Oberflächenspannung"), Plasmabehandlung (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 455 "Plasmabehandlung", PLASMA-TREAT®, Firmenschrift AGRODYN Hochspannungstechnik GmbH), Beflammen (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 59 "Beflammen"; Abflammautomat Typ S 4-S 300/2000 der Firma Friedrich Schäfer Maschinenbaugesellschaft mbH, Sprendlingen), Fluorieren (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 244 "Fluorieren"), Silikatisieren, Primerbeschichtung (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 472 "Primer"), dielektrische Barriereentladung (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 117 "Corona").

[0028] Bei einer besonders bevorzugten Variante der Verwendung wird die Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) zur Einstellung des Quotienten Q derart modifiziert, dass sie > 30 , bevorzugt > 40 und insbesondere $> 50 \text{ mJ/m}^2$ beträgt. Dann werden ebenfalls eine besonders gute Benetzung und anschließende Haftung erreicht.

[0029] Die Oberflächenspannung ist eine Bezeichnung für die Grenzflächenspannung von Feststoffen und Flüssigkeiten gegenüber der Dampfphase bzw. Luft. Sie ist definiert als Kraft pro Längeneinheit, hat die Dimension mN/m und ist dimensions- und wertmäßig gleich der Oberflächenarbeit, die nötig ist, um unter reversiblen Bedingungen und isotherm die Oberfläche entweder über haupt zu bilden oder sie zu vergrößert. Unter bestimmten Bedingungen entspricht die Oberflächenspannung der freien Energie der Oberfläche pro Flächeneinheit (Oberflächenenergie in mJ/m^2). Die Oberflächenenergie von Feststoffen kann u. a. durch Bestimmung der Randwinkel von Flüssigkeitstropfen bekannter Oberflächenspannung und Polarität und durch Auswertung der Messungen nach *Kaelble* oder *Zismann* ermittelt werden (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seite 416 "Oberflächenspannung"; CD Römpf Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 "Benetzung"). Weitere Verfahren sind aus "Lackadditive", Johan Bieleman, Weinheim, WILEY-VCH 1998, Seite 133ff. bekannt.

[0030] Die Verwendung ist mit den üblichen, dem Fachmann bekannten Beschichtungen und Beschichtungsstoffen durchführbar. Beispielhaft genannt seien Alkydharz-Lacke, Dispersions-Lacke, Epoxidharz-Lacke, Polyurethan-Lacke und Acrylharz-Lacke. Die Beschichtungsstoffe können in flüssiger, pasten- oder pulverförmiger Form eingesetzt werden. Auch sind an die Art der Auftragung keine besonderen Anforderungen gestellt. Die Beschichtungsstoffe können z. B. durch Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen aufgebracht werden.

[0031] Die Verwendung wird mit aktinischer Strahlung gehärteten Beschichtungen (A) durch geführt obwohl diese besonders stark vernetzt, unpolar, nicht reaktiv und inert sind und sich daher ohne das erfindungsgemäße Verfahren nur schwer beschichten lassen.

[0032] Als aktinische Strahlung kommt elektromagnetische Strahlung und Korpuskularstrahlung in Betracht Die elektromagnetische Strahlung umfasst nahes infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung. Die Korpuskularstrahlung umfasst Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Protonenstrahlung und Neutronenstrahlung, Insbesondere Elektronenstrahlung.

Mit aktinischer Strahlung gehärtete Beschichtungen (A) werden aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen (A) hergestellt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylpolymere, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, ungesättigte Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind.

[0033] Solche UV-härtbaren Beschichtungsstoffe (A) gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor. Weitere Beispiele solcher mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoffe, die in Betracht kommen, sind beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467C1, Seite 4, Zeile 30, bis Seite 6, Zeile 30, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 47 523 A1 bekannt

[0034] Ist der eingesetzte Beschichtungsstoff (A) zusätzlich zu der Härtung mit aktinischer Strahlung auch noch thermisch härtbar, d. h. Dual-Cure-härtbar, enthält sie/er vorzugsweise noch übliche und bekannte thermisch härtende Bindemittel und Vernetzungsmittel und/oder thermisch härtende Reaktiwärddüner, sowie dies beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 187 735 A1 und DE 199 20 799 A1 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben wird.

[0035] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter "thermische Härtung" die durch Hitze initiierte Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird, verstanden. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist die Fremdvernetzung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

[0036] Die zur Herstellung der Beschichtungen (A) verwendeten Beschichtungsstoffe können auch als Beschichtungsstoffe (B) eingesetzt werden. Ansonsten können auch thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Beschichtungsstoffe (A) eingesetzt.

Beispiele

Beispiel1: Herstellung von Beschichtungen (A) und Oberflächenspannungsbestimmung

[0037] Ein an sich bekannter mittels UV-Strahlung härtbarer Lack (AI), bestehend aus:

35,31 Gew.-%	Ebecryl® 1290 (Hexafunktionales aliphatisches Urethanacrylat)
35,31 Gew.-%	Sartomer® 494 (Ethyoxliertes Pentaerythritol Tetraacrylat)
8,65 Gew.-%	Hydroxypropylacrylat
0,98 Gew.-%	Actilane® 800 (strahlenhärtendes Silikonacrylat der Firma Akcros Chemie)
0,14 Ges.-%	Dow Corning® PA 57 (Silikonadditiv der Firma Dow Corning)
0,42 Gew.-%	Irgacure® 819 (Bisacylphosphin-Photoinitiator)
2,65 Gew.-%	Genocure® MBF (Photoinitiator)
1,12 Gew.-%	Tinuvin® 123 (Aminoether-HALS der Firma Ciba Specialty Chemicals)
1,40 Gew.-%	Tinuvin® 400 (UV-Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals)
5,09 Gew.-%	Methylacetat
5,72 Ges.-%	Buthylacetat 98/100%
3,21 Gew.-%	Isopropanol

wurde zunächst bei RT 20 min., dann 1 min. mit Handlampe (Handlampe UV-H 250 der Firma Kühnast Strahlungstechnik, Wächtersbach) im Abstand von 30 cm und anschließend in einer IST Inert-Anlage mit 14 m/s mit einer Leistung von 4x500 mJ/cm² gehärtet. Es resultierte eine Beschichtung (AI).

[0038] Ein an sich bekannter mittels UV-Strahlung und Wärme härtbarer Lack (AII), bestehend aus den folgenden Bestandteilen:

Stammlack:

Methacrylatcopolymerisat ^{a)}	9
Dipentaerythritpentaacrylat	20
UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin)	1,0
HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylester)	1,0
Netzmittel (Byk® 306 der Firma Byk Chemie)	0,4
Butylacetat	27,4
Solventnaphtha®	12,8
Irgacure® 184 (handelsüblicher Fotoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	1,0
Lucirin® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,5
Summe:	100

Vernetzungsmittel 1:

Summe:	38,28
---------------	--------------

Vernetzungsmittel 1:

Isocyanatoacrylat Roskydal® UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylen-diisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%)	27,84
---	-------

Vernetzungsmittel 2:

Isocyanatoacrylat Roskydal® UA VP FWO 3003-77 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres von Isophorondiisocyanat (70,5 %ig in Butylacetat; Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%)	6,96
--	------

(fortgesetzt)

Vernetzungsmittel 2:

Verdünner

3,48

a) Das Methacrylatcopolymerisat wurden nach der folgenden Vorschrift hergestellt:

[0039] In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen test.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4, 5 Stunden gleichmäßig in die Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierend Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats (A) wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. wurde zunächst bei RT 5 min., dann 10 min. bei 80 °C und anschließend 20 min. bei 140 °C in einer IST Inert-Anlage mit 14 m/s mit einer Leistung von 1500 mJ/cm² gehärtet. Es resultierte eine Beschichtung (All).

[0040] Beide Beschichtungen (Al) und (All) wurden einer Messung der Randwinkel nach dem Handbuch der Firma Krüss GmbH, Hamburg, »Drop Shape Analysis« gemäß dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaeble bei 23 °C und 50% relative Luftfeuchte mit den- folgenden Messflüssigkeiten: H₂O bidest., 1,5-Pentandiol, Diiodmethan, Ethylenglykol und Glycerin jeweils ohne und mit Beflammung unterzogen, wobei jeweils sofort, nach einem Tag oder nach vier Tagen gemessen wurde. Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgte aus den ermittelten Randwinkeln.

[0041] In Tabelle 1 sind die, an den, wie nachfolgend angegeben, behandelten Beschichtungen (Al) und (All) gemessenen Randwinkel aufgeführt. Darin ist:

Probe	Beschichtung
1	All 5 min. RT, ohne Beflammung
2	All, mit Beflammung, Messung sofort
3	All, mit Beflammung, Messung nach 1 Tag
4	All, mit Beflammung, Messung nach 4 Tagen
5	Al ohne Beflammung
6	Al mit Beflammung, Messung sofort
7	Al mit Beflammung, Messung nach 1 Tag
8	Al mit Beflammung, Messung nach 4 Tagen

[0042] Die Beflammung erfolgte mit einem Abflamautomaten Typ S 4-S 300/2000 der Firma Friedrich Schäfer Maschinenbaugesellschaft mbH, Sprendlingen, mit einer Propangasflamme von 10 cm Breite aus einem Abstand von 10 cm zum Substrat in einem Durchlauf mit 150 mm/s Vorschubgeschwindigkeit.

[0043] In. Tabelle 2 sind die daraus berechneten Oberflächenenergien der entsprechend behandelten Beschichtungen (Al) und (All) aufgeführt.

Tabelle 1: Randwinkel

	Randwinkel [°]				
Probe	H ₂ O	Ethylenglykol	1,5-Pentandiol	CH ₂ I ₂	Glycerin
1	93 ± 0,4	75 ± 0,4	66 ± 0,2	61 ± 0,2	89 ± 1,4
2	42 ± 0,9	16 ± 4,4	19 ± 4,2	39 ± 1,3	43 ± 0,8
3	48 ± 1,3	22 ± 1,7	21 ± 1,6	40 ± 1,9	57 ± 1,4
4	57 ± 1,0	32 ± 1,0	32 ± 1,0	43 ± 0,9	61 ± 1,1
5	96 ± 0,8	84 ± 0,4	77 ± 0,2	70 ± 0,3	96 ± 0,5
6	44 ± 4,6	29 ± 4,3	35 ± 3,7	50 ± 1,3	49 ± 3,3

EP 1 594 629 B1

(fortgesetzt)

	Randwinkel [°]				
Probe	H ₂ O	Ethylenglykol	1,5-Pentandiol	CH ₂ I ₂	Glycerin
7	60 ± 9,5	41 ± 2,3	36 ± 1,0	52 ± 1,4	55 ± 6,3
8	66 ± 3,1	49 ± 1,2	49 ± 3,7	55 ± 0,8	59 ± 6,4

Tabelle 2: Oberflächenenergien

	Oberflächenenergie [mJ/m ²]		
Probe	Disperser Anteil	Polarer Anteil	Gesamt
1	23,4	1,7	25,1
2	29,4	22,4	51,8
3	28,9	18,5	47,4
4	29,0	14,2	43,2
5	17,4	2,0	19,4
6	24,0	24,0	48,0
7	6,5	14,7	41,2
8	25,0	12,0	37,0

[0044] Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Beschichtungen (AI) und (AII), d. h. der Beschichtung (A) durch die Beflammung unabhängig davon, ob es sich nur um einen mit aktinischer Strahlung oder einen thermisch und mit UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff handelte. Insbesondere wird die Erhöhung durch Anhebung des polaren Anteiles der Oberflächenenergie erreicht.

Beispiel2: Überlackierbarkeit der Beschichtung (AI), Herstellung einer Mehrfachbeschichtung

[0045] Die Überlackierbarkeit der Beschichtung (AI) mit sich selbst wurde mittels einer Gitterschnittprüfung gemäß DIN ISO 2409:1994-10 überprüft. Dazu wurde die Beschichtung (AI) sowohl nach als auch ohne Beflammung mit dem Lack (AI), d. h. mit sich selbst überlackiert.

[0046] Die oben angegeben, den UV-härtbaren Lack. (AI) bildenden Komponenten werden unter intensivem Rühren mittels eines Dissolvers oder eines Rührers vermischt, um den entsprechenden Lack (AI) herzustellen. Von diesem Lack (AI) wurde jeweils ein applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ auf einer geeigneten Prüftafel hergestellt. Die Aushärtung des Films erfolgt zunächst bei RT für 20 min., dann 1 min. mit einer Handlampe UV-H 250 der Firma Kühnast Strahlungstechnik, Wächtersbach, im Abstand von 30 cm und anschließend in einer IST Inert-Anlage mit 14 m/s mit einer Leistung von $4 \times 500 \text{ mJ/cm}^2$.

[0047] Der ausgehärtete Lack 1 (Beschichtung (AI)) (wird zur Beschichtung B) besaß eine Oberflächenenergie von $19,4 \text{ mJ/m}^2$.

[0048] Die Beflammung erfolgte, wie vorstehend angegeben. Nun betrug die Oberflächenenergie der Beschichtung (AI) (wird zur Beschichtung A) $48,0 \text{ mJ/cm}^2$.

[0049] Der Quotient $Q = B/A$ betrug somit 0,41.

[0050] Anschließend wurde die oben hergestellte Beschichtung (AI) jeweils mit einer weiteren Schicht Lack (AI) (Beschichtungsstoff (B)) mit einer Schichtdicke von $40 + 10 \mu\text{m}$ bedeckt. Die Aushärtung der oberen Schicht erfolgte, wie oben, zunächst bei RT für 20 min., dann 1 min, mit einer Handlampe UV-H 250 der Firma Kühnast Strahlungstechnik, Wächtersbach, im Abstand von 30 cm und anschließend in einer IST Inert-Anlage mit 14 m/s mit einer Leistung von $4 \times 500 \text{ mJ/m}^2$.

[0051] Bei den untersuchten Prüftafeln ohne Beflammen wurden Gitterschnitt-Kennwerte von GT 4 oder GT 5 erhalten. Demgegenüber zeigten die mittels Beflammung behandelten Prüftafeln Gitterschnitt-Kennwerte von GT 0 oder GT 1.

Beispiel 3: Überlackierbarkeit der Beschichtung (All), Herstellung einer Mehrfachbeschichtung

[0052] Die Überlackierbarkeit der Beschichtung (All) mit sich selbst wurde analog zum vorhergehenden Beispiel 2 mittels einer Gitterschnittprüfung gemäß DIN ISO 2409:1994-10 überprüft. Dazu wurde die Beschichtung (All) sowohl

nach als auch ohne Beflammung mit dem Lack (All), d. h. mit sich selbst, überlackiert.

[0053] Der ausgehärtete Lack All (Beschichtung (All) (wird zur Beschichtung B) besaß eine Oberflächenspannung von 25,1 mJ/m².

[0054] Die Beflammung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Nun betrug die Oberflächenenergie der Beschichtung (All) (wird zur Beschichtung A) 51,8 mJ/cm².

Der Quotient (Q) = B/A betrug somit 0,5.

[0055] Anschließend wurde die oben hergestellte Beschichtung (All) jeweils mit einer weiteren Schicht Lack (All) (Beschichtungsstoff (B)) mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ bedeckt. Die Aushärtung der oberen Schicht erfolgte, wie oben, zunächst bei RT für 5 min., dann 10 min. bei 80 °C und anschließend 20 min. bei 140 °C In einer IST Inert-Anlage mit 14 m/s mit einer Leistung von 1500 mJ/cm².

Bei den untersuchten Prüftafeln ohne Beflammen wurden Gitterschnitt-Kennwerte von GT 4 oder GT 5 erhalten. Demgegenüber zeigten die mittels Beflammung behandelten Prüftafeln Gitterschnitt-Kennwerte von GT 0 oder GT 1.

Somit wurde gezeigt, dass es überraschenderweise mittels der erfindungsgemäßen Verwendung möglich ist, durch Einstellung des Quotienten Q eine Vorhersage über den Erfolg der Herstellung der Mehrschichtbeschichtung zu treffen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Verfahrens zur Herstellung einer Mehrschichtbeschichtung zur Herstellung und/oder Reparatur einer Automobil(serien)lackierung, bei dem auf eine erste Beschichtung (A) ein nachfolgender Beschichtungsstoff (B) aufgebracht und gehärtet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die erste Beschichtung (A) modifiziert und den Beschichtungsstoff (B) derart auswählt, dass der Quotient (Q) aus der Oberflächenenergie der zweiten Beschichtung (B) und der Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) kleiner oder gleich 1 ist, wobei der Quotient (Q) eingestellt wird, indem die Oberfläche der Beschichtung (A) modifiziert wird, indem die Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) durch eine oder eine Kombination der Methoden Niederdruckplasmatechnik, Atmosphärendruckplasmatechnik, Beflammen, Fluorieren und Silikatisieren erhöht wird, und wobei die erste Beschichtung (A) ein strahlenhärtbares Bindemittel gewählt aus der Gruppe bestehend aus (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, ungesättigten Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und deren entsprechenden Methacrylaten umfasst.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quotient (Q) derart eingestellt wird, dass er kleiner oder gleich 0,95 ist.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quotient (Q) derart eingestellt wird, dass er kleiner oder gleich 0,90 ist.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) zur Einstellung des Quotienten (Q) derart ausgewählt oder verändert wird, dass sie > 30 mJ/m² beträgt.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenenergie der ersten Beschichtung (A) zur Einstellung des Quotienten (Q) derart ausgewählt oder verändert wird, dass sie > 40 mJ/m² beträgt.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenspannung der ersten Beschichtung (A) zur Einstellung des Quotienten (Q) derart ausgewählt oder verändert wird, dass sie > 50 mJ/m² beträgt.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung (A) mit Hilfe von aktinischer Strahlung gehärtet ist und/oder der Beschichtungsstoff (B) mit Hilfe aktinischer Strahlung härtbar ist.

Claims

1. Use of a process for producing a multilayer coating for producing and/or refinishing an automotive (OEM) finish, in which a first coating (A) has applied to it a subsequent coating material (B) which is then cured, **characterized in that** the first coating (A) is modified and the coating material (B) is selected in such a way that the quotient (Q) formed from the surface energy of the second coating (B) and the surface energy of the first coating (A) is less than or equal to 1, the quotient (Q) being set by modifying the surface of the coating (A), by raising the surface energy of the first coating (A) by means of one or a combination of the methods low-pressure plasma technology, atmospheric-pressure plasma technology, flaming, fluorinating and silicization, and the first coating (A) comprising a radiation-curable binder selected from the group consisting of (meth)acryloyl-functional (meth)acrylic copolymers, polyether acrylates, polyester acrylates, unsaturated polyesters, epoxy acrylates, urethane acrylates, amino acrylates, melamine acrylates, silicone acrylates, and the corresponding methacrylates thereof.
2. Use according to Claim 1, **characterized in that** the quotient (Q) is set such that it is less than or equal to 0.95.
3. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** the quotient (Q) is set such that it is less than or equal to 0.90.
4. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** to set the quotient (Q) the surface energy of the first coating (A) is selected or changed such that it is $> 30 \text{ mJ/m}^2$.
5. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** to set the quotient (Q) the surface energy of the first coating (A) is selected or changed such that it is $> 40 \text{ mJ/m}^2$.
6. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** to set the quotient (Q) the surface energy of the first coating (A) is selected or changed such that it is $> 50 \text{ mJ/m}^2$.
7. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** the coating (A) is cured by means of actinic radiation and/or the coating material (B) is curable by means of actinic radiation.

Revendications

1. Utilisation d'un procédé pour la production d'un revêtement multicouche destiné à la production et/ou la réparation d'un revêtement de peinture (en série) d'automobiles, dans lequel sur un premier revêtement (A) une matière de revêtement (B) suivante est appliquée et durcie, **caractérisée en ce qu'on** modifie le premier revêtement (A) et on choisit la matière de revêtement (B) de manière que le quotient (Q) de l'énergie superficielle du deuxième revêtement (B) et de l'énergie superficielle du premier revêtement (A) soit inférieur ou égal à 1, le quotient (Q) étant ajusté par modification de la surface du revêtement (A) par augmentation de l'énergie superficielle du premier revêtement (A) par l'une ou une combinaison des méthodes technique au plasma à basse pression, technique au plasma à la pression atmosphérique, passage à la flamme, fluoration et silicisation, et le premier revêtement (A) comprenant un liant durcissable par irradiation, choisi dans le groupe consistant en des copolymères (méth)acryliques à fonction (méth)acryloyle, des polyétheracrylates, des polyesteracrylates, des polyesters insaturés, des époxyacrylates, des uréthane-acrylates, des aminoacrylates, des mélamine-acrylates, des silicone-acrylates et leurs méthacrylates correspondants.
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le quotient (Q) est ajusté de manière à être inférieur ou égal à 0,95.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le quotient (Q) est ajusté de manière à être inférieur ou égal à 0,90.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'énergie superficielle du premier revêtement (A) est choisie ou modifiée, pour l'ajustement du quotient (Q), de manière à être $> 30 \text{ mJ/m}^2$.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'énergie superficielle du premier revêtement (A) est choisie ou modifiée, pour l'ajustement du quotient (Q), de manière à être $> 40 \text{ mJ/m}^2$.

EP 1 594 629 B1

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la tension superficielle du premier revêtement (A) est choisie ou modifiée, pour l'ajustement du quotient (Q), de manière à être $> 50 \text{ mJ/m}^2$.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le revêtement (A) est durci à l'aide d'un rayonnement actinique et/ou la matière de revêtement (B) est durcissable à l'aide d'un rayonnement actinique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0349749 A1 [0009]
- DE 10107613 [0010]
- DE 10108723 [0010]
- US 5154978 A [0011]
- GB 1218042 A [0012]
- US 4980196 A [0013]
- US 4567106 A [0014]
- EP 0540884 A [0033]
- EP 0568967 A [0033]
- US 4675234 A [0033]
- DE 19709467 C1 [0033]
- DE 19947523 A1 [0033]
- DE 198187735 A1 [0034]
- DE 19920799 A1 [0034]
- EP 0928800 A1 [0034]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 416 [0027] [0029]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 455 [0027]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 59 [0027]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 244 [0027]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 472 [0027]
- Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme Verlag, 1998, 117 [0027]
- CD Römpp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, 1995 [0029]
- Johan Bieleman. Lackadditive. WILEY-VCH, 1998, 133ff [0029]