

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 537 726 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92117597.2**

51 Int. Cl.⁵: **B05D 7/00**

22 Anmeldetag: **15.10.92**

30 Priorität: **17.10.91 DE 4134289**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE

71 Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
W-5600 Wuppertal 2(DE)**

72 Erfinder: **Vogt, Bettina, Dr.
Untenitter 3
W-5650 Solingen 19(DE)**
Erfinder: **Patzschke, Hans-Peter, Dr.
Am Heckendorn 71
W-5600 Wuppertal 2(DE)**
Erfinder: **Lenhard, Werner, Dr.
Roseggerstrasse 1
W-5600 Wuppertal 2(DE)**
Erfinder: **Saatweber, Dietrich, Dr.
Forststrasse 22
W-5600 Wuppertal 21(DE)**

74 Vertreter: **Türk, Gille, Hrabal, Leifert
Brucknerstrasse 20
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen, insbesondere bei der
Kraftfahrzeuglackierung, die eine gute Zwischenschichthaftung ergeben.**

57 Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen, insbesondere bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen, bei dem mindestens drei unmittelbar benachbarte Schichten mit alternierender Polarität in Bezug auf die eingesetzten Harze aufgebracht werden. Die Polarität der verwendeten Überzugsmittel kann beispielsweise durch den Einsatz von Harzen mit ionischen Gruppen erzielt werden.

EP 0 537 726 A1

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Mehrschichtüberzügen, insbesondere bei der Kraftfahrzeuglackierung, die eine gute Zwischenschichthaftung ergeben.

Mehrschicht-Lackierungen sind in der Industrie allgemein bekannt. Sie dienen dazu, einen Lackaufbau zu erzeugen, der unterschiedliche positive Eigenschaften aufweist, die jedoch nicht mit einem einzigen Überzugsmittel erzeugt werden können. In der Automobilindustrie werden beispielsweise 2-Komponenten-Grundierungen oder Elektrotauchlack-Grundierungen verwendet, um den Korrosionsschutz der Metallteile zu erhöhen. Füller haben im allgemeinen die Aufgabe, Unebenheiten des Substrats auszugleichen und so eine glatte, homogene Oberfläche über verschiedene Substrat-Typen zu liefern. Ebenso sollen sie die Grundierung vor mechanischen Schädigungen, beispielsweise Steinschlag, schützen. Die weiteren Überzüge dienen im allgemeinen zur optischen Aufwertung des Substrates. Es sind Einschicht- oder Mehrschicht-Decklacküberzüge, wobei die Mehrschicht-Decklacküberzüge aus einer pigmentierten Basisschicht bestehen und einem darauffolgend aufgetragenen Klarlack-Überzug.

Solche Mehrschicht-Lackierungen sind beispielsweise in der EP-A-89 497 beschrieben. Auf üblichen Substraten wird dabei ein wäßriges anionisches Bindemittel in einer Metallic-Basisschicht aufgebracht. Darauf wird ein üblicher konventioneller Einkomponenten-(1K)- oder Zweikomponenten-(2K)-Klarlack aufgetragen.

Damit ein komplexer mehrschichtiger Lackaufbau seine Aufgaben erfüllen kann, werden die einzelnen Schichten im allgemeinen auf ihren speziellen Anwendungszweck hin optimiert. Es ist aber zur Erzielung eines guten Gesamtergebnisses notwendig, daß die aufeinander folgenden Schichten gut aufeinander abgestimmt sind. Beispielsweise soll die Haftung der Schichten untereinander möglichst hoch sein. Besonders wird die Haftung bei mechanischen Beanspruchungen, wie z.B. Steinschlag, der einzelnen Lackschichten gefordert. Ein weiteres Problem, das auch mit der Haftung verbunden ist, ist die sogenannte Schwitzwasserbeständigkeit. Es hat sich nämlich gezeigt, daß unter verschiedenen feuchten Lagerbedingungen sich zwischen einzelnen Lackschichten Feuchtigkeit ansammeln kann. Das führt zur Enthftung bzw. Blasenbildung zwischen den Lackschichten.

Eine Möglichkeit, die verbesserte Haftung zu erreichen, ist der Einsatz von Haftvermittlern in den Überzugsmitteln. Diese können gegebenenfalls abhängig vom chemischen Aufbau später an die Oberfläche diffundieren und so eine Haftung der nachfolgenden Lackschicht fördern. So wird in der DE-OS 39 32 744 beschrieben, durch Einsatz von Zirkon-aluminat-Verbindungen die Haftung zu verbessern. Ebenso ist die Verwendung von reaktiven Haftvermittlern bekannt. Diese Additive sind aber für jede Schicht spezifisch auszutesten und weisen außerdem häufig Nebeneffekte auf, z.B. Neigung zu Kratern, die einen guten Lackaufbau stören.

In der EP-A-0 421 247 wird ein Verfahren beschrieben, in dem zur Verbesserung der optischen Eigenschaften zwei elektrochemisch abscheidbare Lackschichten beschrieben werden. Dabei wird zuerst eine anionische Schicht abgeschieden (ATL), diese wird eingebrannt und danach mit einer kathodischen Elektrotauchlackierung (KTL) als zweite Schicht versehen und eingebrannt. Als Ziel ist die Verbesserung des Korrosionsschutzes und des optischen Aussehens erwähnt. Weitere Lackschichten darauf werden nicht beschrieben.

In der DE-OS 38 05 629 wird als Steinschlag-Schutzschicht ein Überzugsmittel auf Basis eines anionischen Bindemittels auf einen handelsüblichen KTL aufgetragen. Als Deckschicht wird ein handelsüblicher Alkyd/Melamin-Decklack erwähnt. Dieser Lackaufbau zielt auf Verbesserung des Steinschlagschutzes bei wäßrigen Steinschlagschutzüberzugsmitteln durch Verwendung von speziellen Harzen. Es wird ein üblicher lösungsmittelhaltiger Decklack benutzt. Der Mehrschicht-Überzug weist die üblichen Schwächen in bezug auf Schwitzwasserbeständigkeit auf. Bisher werden als Steinschlagschutzschicht im Mehrschicht-Aufbau stets solche aus anionischen Bindemittelsystemen beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem durch einen aufeinander abgestimmten Aufbau der Bindemittel von einander folgenden Lackschichten eine gute Zwischenschichthaftung erreicht und eine verbesserte Schwitzwasserbeständigkeit erzielt wird.

Dies wird durch das den Gegenstand der Erfindung bildenden Verfahren erreicht, bei dem zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen mindestens drei unmittelbar benachbarte Schichten mit alternierender Polarität aufgetragen werden.

Bevorzugt werden mindestens 4 alternierende polare Schichten aufgetragen, besonders bevorzugt besteht der gesamte Aufbau aus alternierend polaren Schichten.

Bevorzugt wird der alternierende Aufbau ausgehend von der äußersten Schicht des Mehrschichtaufbaus aus gezählt.

Unter alternierender Polarität ist zu verstehen, daß benachbarte Überzugsmittel oder Schichten entgegengesetzte Polarität aufweisen, das heißt entgegengesetzt geladen oder polar sind. Unter Polarität soll dabei die effektive Gesamtladung des Harzes verstanden werden, die sich aus der Summe der Ladungen

und Teilladungen zusammensetzt. Dies bedeutet, die Polarität der Schichten wird im wesentlichen bedingt durch den Gehalt von Polymeren mit polaren Gruppen, z.B. ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen, die durch Gruppen mit starkem Dipol oder hohem Dipolmoment unterstützt werden können.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den Harzen mit polaren Gruppen um mindestens einen Teil der enthaltenen lacküblichen Harze, wie der Bindemittelharze, Härter bzw. Vernetzer, Pastenharze (bzw. Anreibharze) und Rheologieharze und anderer möglicher in Überzugsmitteln enthaltener harzartiger Komponenten bzw. Polymerer.

10 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise bevorzugt sogenannte anionische und kationische Überzugsmittel eingesetzt werden. Es handelt sich bei den erfindungsgemäßen verwendbaren Überzugsmitteln bevorzugt um solche auf wäßriger Basis. Die Erfindung wird im folgenden vorwiegend anhand derartiger Beispiele für Überzugsmittel beschrieben, die jedoch keine Beschränkung darstellen sollen.

15 Der beim erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Effekt der Schweißwasserstabilität ist besonders deshalb überraschend, weil man in den Grenzflächen der Lackschichten von salzartigen Zuständen ausgehen muß. Diese legen jedoch gerade eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Wasser nahe.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare anionische Überzugsmittel sind Überzugsmittel mit Lackbindemitteln, die am Polymergerüst einreagiert anionische Gruppen oder in anionische Gruppen überführbare reaktive Gruppen aufweisen. Beispiele für kationische Überzugsmittel sind Überzugsmittel mit Lackbindemitteln, die am Polymergerüst einreagiert kationische Gruppen oder in kationische Gruppen überführbare Substituenten tragen. Erfindungsgemäß müssen nicht alle Harze ionische Gruppen enthalten. Es ist ausreichend, wenn nur ein Teil der verwendeten Harze die ionischen Gruppen aufweist. Ionische Additive oder ionische Pigmente können den erfindungsgemäßen Effekt unterstützen. Als Beispiel für anionische Gruppen bzw. in anionische Gruppen überführbare Gruppen seien $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_2\text{R}(\text{OH})$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 20 erwähnt. Diese Gruppen können durch organische oder anorganische Basen in die entsprechenden Anionen überführt werden. Beispiele für kationische Gruppen bzw. in solche überführbare Gruppen sind $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SR}_2^+$, wobei R beispielsweise C_1 bis C_8 -Alkyl ist. Sie können durch organische oder anorganische Säuren sowie durch Alkylierung in die ionische Form überführt werden. Diese ionischen Gruppen sind bevorzugt durch kovalente Bindungen an das Bindemittel gebunden.

30 Wie erwähnt, können auch Komponenten mit Gruppen eingesetzt werden, die starke Dipole sind, bzw. hohe Dipolmomente haben. Solche Gruppen sind beispielsweise Hydroxylgruppen, Ethergruppen, Amidgruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Estergruppen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Halogenatome (z.B. Chlor und Fluor, wie in der Trifluormethylgruppe enthalten).

35 Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann z.B. so gearbeitet werden, daß z.B. auf ein kationische Gruppen einreagiert enthaltendes Überzugsmittel ein anionische Gruppen enthaltendes Überzugsmittel folgt und danach wieder ein kationisches. Auch eine umgekehrte Reihenfolge ist möglich; wesentlich ist der alternierende Aufbau.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß als erste Schicht eine wäßrige Korrosionsschutz-Grundierung elektrochemisch abgeschieden wird. Diese kann 40 entweder anionische Gruppen (ATL) oder kationische Gruppen (KTL) im Bindemittel tragen. Als anderes Beispiel seien wäßrige 2K-Epoxyamin-Grundierungen erwähnt, die neutralisierte aminogruppenhaltige Harze (kationische) in dem wasserverdünnbaren Überzugsmittel besitzen.

Ausgehend von der Grundierung, wird auf diese beispielsweise eine wäßrige Füllerschicht aufgetragen. Auf einer anionischen Grundierung wird eine kationische Füllerschicht aufgetragen, auf einer kationischen 45 Grundierung eine anionische Füllerschicht.

Die darauf folgende Schicht kann ein wäßriger pigmentierter Lack sein, beispielsweise ein wäßriger Metallic-Basislack. Im Falle der anionischen Füllerschicht ist der Basislack kationisch, im Falle der kationischen Füllerschicht ist der Basislack anionisch.

50 Als weitere Folgeschicht kann beispielsweise ein Klarlack-Überzug aufgetragen werden. Dieser weist in den Bindemitteln wieder einreagierte entgegengesetzt geladene ionische Gruppen auf. Auf einen anionischen Basislack folgt eine kationische Klarlackschicht, auf einen kationischen Basislack eine anionische Klarlackschicht.

Beispiele für erfindungsgemäße Mehrschichtaufbauten sind:

A)

55 kationische Grundierung
anionischer Füller
kationischer Basislack
anionischer Klarlack

B)
anionische Grundierung
kationischer Füller

anionischer Basislack

kationischer Klarlack

C)

wäßrige kationische 2K-Grundierung

anionischer Steinschlagzwischengrund

kationischer Decklack

D)

kationische Grundierung

anionischer Füller

kationischer Basislack

anionischer Pulverklarlack

Diese als Beispiel erwähnte erfindungsgemäße Reihenfolge der ionischen Gruppen in den dabei eingesetzten Bindemitteln kann durch Zwischenschichten, z.B. zusätzliche Steinschlag-Zwischenschicht oder zusätzliche Sperrschichten, auf andere Schichtenfolgen verändert werden. Erfindungsgemäß werden mindestens drei Schichten aufgetragen. Bevorzugt wird so gearbeitet, daß sich der alternierende Aufbau von der äußersten Schicht nach innen gezählt ergibt.

Aus Gründen des Umweltschutzes sind wäßrige Überzugsmittel bevorzugt; es ist jedoch durchaus möglich, daß einzelne Überzugsmittel konventionell aufgebaut sind. Auch in diesem Falle ist es jedoch notwendig, daß die verwendeten Bindemittel die entsprechenden ionischen Gruppen aufweisen. Unter wäßrigen Lacksystemen sind Überzugsmittel zu verstehen, die in physikalisch oder kolloidal gelöster Form oder als Dispersion in Wasser vorliegen. Die elektrische Ladung kann sich an der Oberfläche kolloidaler oder dispergierter Teilchen befinden und kann durch Zusatz entsprechend geladener Emulgatoren erzeugt werden. Bindemittel mit ionischen Gruppen sind bevorzugt.

Während bei wäßrigen Systemen ein Teil der ionischen Gruppen im allgemeinen notwendig ist, um das Bindemittel in eine wasserdispergierbare Form zu überführen, können bei Bindemitteln in organischen Lösungsmitteln geringere Anteile der ionischen Gruppen vorliegen. Ein Teil dieser ionischen Gruppen kann im Verlauf einer chemischen Vernetzung des Lackfilms gegebenenfalls mit Vernetzungsmitteln umgesetzt werden oder sie werden als Spaltprodukte aus dem Überzugsfilm ausgetrieben. Es ist ausreichend, wenn ein Teil der ionischen oder ionisierbaren Gruppen noch nach dem Vernetzen oder Trocknen des applizierten Lackfilms vorhanden ist. Es können alle in der Literatur beschriebenen bzw. dem Fachmann geläufigen polaren Bindemittelsysteme oder Kombinationen davon für einen alternierenden Schichtaufbau eingesetzt werden.

Beispiele für einsetzbare Bindemittel und Überzugsmittel werden im folgenden aufgezählt:

An der Kathode abscheidbare Grundierungen (KTL) werden beispielsweise in EP-A 12 463, DE-OS 27 28 470, EP-A 82 291, EP-A 234 395, US-A 48 08 658, DE-OS 27 28 470, DE-OS 36 15 810, EP-A 261 385, US-A 48 65 704, EP-A 193 685, EP-A 4090, EP-A-52 831, US-A 44 14 753, US-A 44 96 672 und EP-A 259 181 beschrieben. Es handelt sich um Überzugsmittel, die Bindemittel mit einreagierten kationischen oder in kationische Gruppen überführbaren Gruppen enthalten, z.B. $-NH_2$, $-NR_2$, $-NR_3^+$, $-SR_2^+$ oder $-PR_3^+$. Harzbasis dafür sind z.B. Acrylatharze, Epoxidharze, Polyether, Dienpolykohlenwasserstoffe, wie z.B. Butadienöle, Polyurethane, Polyamide oder Polyesterharze. Die Bindemittel sind selbstvernetzend oder können über zugemischte Vernetzer reagieren. Als Vernetzer sind beispielsweise blockierte Isocyanate, Melaminharze, Phenolharze, Umesterungshärter, ungesättigte Verbindungen oder Michael-Härter beschrieben. Die Überzugsmittel können auch feinverteilte vernetzte oder nichtvernetzte, gegebenenfalls aufschmelzende Pulver mit oder ohne ionischen Gruppen enthalten.

Zur anodischen Elektrotauchlackierung (ATL) werden beispielsweise Überzugsmittel und entsprechende Bindemittel mit anionischen Gruppen in den EP-A 21 014, DE-OS 28 24 418, US-A 41 72 822, US-A 42 20 568, DE-OS 27 37 174, EP-A 106 355, DE-A 27 37 174 oder EP-A 21 014 beschrieben. Beispiele für die Bindemittelbasis sind Polyesterharze, Epoxidharzester, Polyurethanharze, Polyacrylatharze oder Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten, natürlichen oder synthetischen Ölen, z.B. Butadienöle. Die Bindemittel können selbst- oder fremdvernetzend sein. Als in ionische Gruppen überführbare Funktionalitäten dienen beispielsweise Carboxylgruppen oder Phosphoniumgruppen.

Die EP-A-319 841 beschreibt beispielsweise wäßrige 2K-Systeme als Korrosionsschutzgrundierung, die aus einem neutralisierten kationischen Urethanamin zusammen mit Epoxidharzen bestehen.

In der DE-OS 38 05 629 oder US 49 68 536 werden beispielsweise wäßrige Steinschlagschutzgrundierungen auf Basis von anionischen Bindemitteln beschrieben. Es werden Polyacrylate, Polyester und

Isocyanatsysteme erwähnt.

Beispiele für wäßrige Füller mit anionischen Bindemitteln sind in EP-A-0 272 525, DE-OS 38 05 629, US-A 49 68 536, EP-A-427 028 sowie WO 89/00412 beschrieben. Es werden Polyacrylate, Polyester, Epoxyamin-Addukte, Maleinsäureanhydrid-Fettsäure-Umsetzungsprodukte oder polyurethanhaltige Bindemittel beschrieben. Diese werden mit Aminoharzen, Phenolharzen oder Isocyanatderivaten vernetzt. Es werden übliche Pigmente, Füllstoffe und Lackadditive dabei eingesetzt.

Beispiele für kationische Füller werden in der deutschen Patentanmeldung P 41 34 301.8 der gleichen Anmelderin vom gleichen Prioritätstag beschrieben. Es handelt sich dabei um Überzugsmittel mit üblichen Pigmenten, Füllstoffen, lacktechnischen Additiven sowie Wasser als Lösungsmittel, die Bindemittel auf Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyestern oder Polyurethan-Harnstoffharzen zusammen mit Vernetzern auf Basis von Melaminharzen oder blockierten Isocyanaten enthalten. Es handelt sich um aminhaltige Bindemittel mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 200000, einer OH-Zahl von 10 bis 400, einer Aminzahl von 20 bis 200 und einer Tg zwischen -50° und -100°.

Die Bindemittel vernetzen über reaktive NH- oder OH-Gruppen mit den Vernetzungsmitteln. Die Wasserlöslichkeit wird über die neutralisierbaren Aminogruppen erzielt. Die Glasübergangstemperatur (Tg) der Bindemittel beeinflusst die Elastizität der Bindemittel. Die fertigen Überzugsmittel werden nach üblichen Techniken appliziert.

Wasserbasislacke auf Basis von anionischen Bindemitteln sind beispielsweise in EP-A 38 127, US-A 44 03 003, US-A 45 39 363, EP-A 71 070, EP-A 195 931, US-A 47 30 020, EP-A 238 108, EP-A-21 414, EP-A 89 497, US-A 44 89 135, US-A 45 58 090, EP-A 228 003, EP-A 256 540 und EP-A 260 444 beschrieben. Es können ionische Mikrogele oder nichtvernetzte ionische Polymere sein. Die Überzugsmittel können physikalisch trocknend sein, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten oder selbstvernetzend sein. Als Bindemittelbasis werden beispielsweise Polymerisate von ungesättigten Monomeren, wie (Meth) Acrylsäurederivate, Polyester, Polyether, Polyurethane oder Epoxidharzumsetzungsprodukte beschrieben.

Beispiele für kationische Wasserbasislacke sind in der DE-Patentanmeldung 40 11 633 beschrieben. Es handelt sich um Bindemittel auf Basis von Polyurethanen, Polyestern, Polyurethan-Harnstoffharzen oder Polymerisaten von ungesättigten Monomeren wie (Meth) Acrylsäurederivaten, die keine freien Carboxylgruppen enthalten, sondern Aminogruppen. Aus diesen Bindemitteln können durch Zufügen von Neutralisationsmitteln sowie Pigmenten, Füllstoffen, Katalysatoren und/oder Additiven Basislacke formuliert werden. Die Bindemittel können gegebenenfalls über bekannte Aminformaldehydharze oder blockierte Isocyanate vernetzen. Diese Basislacke können nach bekannten Applikationstechniken aufgetragen werden.

Die Bindemittel für Wasserbasislacke können bei guter Witterungsstabilität der Bindemittel auch zu Decklacküberzügen verarbeitet werden. Dabei ist es jedoch notwendig Bindemittelsysteme zu wählen, die miteinander durch eine chemische Reaktion vernetzen können. Eine zusätzliche Klarlackbeschichtung muß dabei nicht appliziert werden.

Beispiele für wasserverdünnbare Klarlacke mit anionischen Gruppen werden in der DE-OS 39 10 829, US-A 50 15 688, DE-OS 25 57 434, US-A 39 53 643, DE-OS 37 12 442 oder DE-OS 40 27 594 beschrieben. Es handelt sich bevorzugt um carboxylgruppenhaltige Polymere auf Basis von Polyestern, Polyacrylaten oder Polyurethanen, die mit bekannten Vernetzern gegebenenfalls durch Erwärmen zu den Klarlacküberzügen reagieren.

Beispiele für kationische Klarlacke werden in der deutschen Patentanmeldung P 41 34 290.9 der gleichen Anmelderin vom gleichen Prioritätstag beschrieben. Sie werden auf Basis von Polymerisaten von ungesättigten Monomeren, z.B. Acrylatharzen, formuliert. Dabei müssen die Bindemittel basische Gruppen enthalten, die in kationische Gruppen überführt werden. Über Molekulargewicht, Glasübergangstemperatur sowie die Bindemittelviskositäten sind die Lackeigenschaften einzustellen. Die Bindemittel vernetzen über einreagierte funktionelle Gruppen, z.B. OH-Gruppen, mit blockierten Isocyanaten oder Melaminharzen als Vernetzer.

Beispiele für Pulverklarlackbindemittel mit ionischen Gruppen sind in den US-A 3 787 521, US-A 4 091 048, DE-OS 24 41 753 oder DE-OS 25 09 410 erwähnt. Es handelt sich beispielsweise um Acrylatharze, die in der Seitenkette Epoxidgruppen enthalten. Diese reagieren beim Aufschmelzen, z.B. mit polycarboxylgruppenhaltigen Polymeren oder anhydridgruppenhaltigen Substanzen zu Esterstrukturen. Ebenso ist es möglich, andere vernetzende Funktionalitäten einzusetzen, beispielsweise primäre OH-Gruppen. Auch nach der Vernetzung bleiben in den Filmen weiterhin Anteile von polaren Gruppen, z.B. COOH- oder OH-Gruppen, erhalten.

Die oben beispielhaft aufgezählten Bindemittel und Überzugsmittel können übliche Pigmente, Katalysatoren oder sonstige Hilfsmittel enthalten. Sie dienen zur Erzielung von optischen oder technologischen Effekten oder beeinflussen die Applikationseigenschaften. Der erfindungsgemäße Effekt wird durch die zusätzlichen Bestandteile im wesentlichen nicht beeinflusst oder sogar verstärkt.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist die, daß als Klarlack-Überzug carboxylgruppenhaltige Pulverlacke verwendet werden. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von kationischen Wasserklarlacken. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von kationischen Wasserbasislacken in der Mehrschichtlackierung.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind Mehrschichtaufbauten, die einen wäßrigen anionischen Klarlack auf Basis Acryl/Melaminharz oder Acryl/Isocyanat, darunter einen kationischen Wasserbasislack auf Basis von Aminopolyurethanen oder Aminoacrylatharzen und unter diesem einen wäßrigen anionischen Füller auf Basis von Polyestern oder epoxidierten/urethanisierten Alkydharzen umfassen. Ein weiteres Beispiel für einen Aufbau enthält einen kationischen Wasserklarlack auf Basis von Aminoacrylatharz oder Aminopolyurethanen, darunter einen anionischen Wasserbasislack auf Basis acrylierter Polyesterharze und/oder Polyurethanharze, und unter diesem einen wäßrigen kationischen Füller auf Basis von Aminoepoxidharz.

Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge werden auf bekannte Art und Weise aufgetragen. Beispiele dafür sind Streichen, Tauchen, Elektrotauchlackieren oder Spritzen. Dazu werden die Überzugsmittel jeweils auf eine geeignete Viskosität und einen geeigneten Festkörper eingestellt und aufgetragen. Das Vernetzen der einzelnen Lackschichten geschieht jeweils entsprechend dem Stand der Technik, das heißt es kann gegebenenfalls durch erhöhte Temperatur vernetzt werden, es kann eine Vernetzung bei Raumtemperatur eintreten, oder die Lackschichten werden naß-in-naß appliziert und gemeinsam eingebrannt. Die eingesetzten Überzugsmittel können entweder physikalisch trocknend und/oder chemisch vernetzend sein. Sie können pigmentiert oder unpigmentiert eingesetzt werden. Sie können auf Basis von 1-Komponenten- oder von 2-Komponenten-Systemen formuliert sein.

Die Schichtstärken betragen bevorzugt $< 40 \mu\text{m}$ bei der Grundierung, $< 130 \mu\text{m}$ beim Füller, $< 25 \mu\text{m}$ beim Basislack sowie $< 100 \mu\text{m}$ beim Klarlack. Weitere zusätzliche Überzugsschichten, z.B. Steinschlag-schutzüberzüge oder Haftgrundierungen, können entsprechend ihrem jeweiligen Zweck appliziert werden.

Die unterste Basisschicht der Mehrschichtlackierung ist in ihren Eigenschaften auf den Untergrund abzustimmen, z.B. durch Zusatz von Haftvermittlern, die sich bei der Kunststofflackierung häufig als notwendig gezeigt haben. Beispielsweise sind anionische Gruppen enthaltende Bindemittel für die elektrophoretische Aluminiumbeschichtung besonders geeignet. Die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Überzüge zeichnen sich unabhängig von ihren sonstigen Eigenschaften durch eine gute Zwischenschichthaftung aus. Das ist besonders bei Steinschlag-Untersuchungen, bei Haftungs-Untersuchungen (z.B. Gitterschnitt nach DIN 53 151) und bei Beständigkeits-Untersuchungen im Konstant-Klima (z.B. DIN 50 017) festzustellen.

Die Überzugsmittel werden bevorzugt auf wäßriger Basis formuliert. Es ist jedoch auch möglich, daß einzelne Lackschichten lösungsmittelhaltig und mit hohem Festkörper formuliert sind oder als lösungsmittelfreie Systeme eingesetzt werden. Auch in diesem Falle ist jedoch darauf zu achten, daß zumindest Teile der Harze, z.B. der Bindemittel, einreagierte polare, gegebenenfalls ionische Gruppen tragen. Es können gegebenenfalls auch 2-Komponenten-Überzugsmittel eingesetzt werden.

Die beschriebenen Mehrschicht-Lackierungen eignen sich besonders zur Verwendung in der Automobil-Lackierung oder in der Lackierung der Automobil-Zulieferindustrie. Es ist jedoch ebenso möglich, andere Gegenstände entsprechend zu beschichten. Als Substrate sind alle in der Automobilindustrie üblichen Substrate geeignet; das können beispielsweise Metallsubstrate, z.B. Stahl oder Aluminium, oder Kunststoffsubstrate, z.B. Polyurethan, Polyamid, Polycarbonat oder Polyolefine sein. Man erhält dabei steinschlagfeste, optisch gute Mehrschichtüberzüge.

Beispiele:

Bei den im weiteren beschriebenen Mehrschichtaufbauten werden im einzelnen folgende Überzugsmittel eingesetzt:

- A) Handelsübliches Überzugsmittel für die kataphoretische Elektro-Tauchlackierung auf der Basis von Aminoepoxidharz und blockiertem Isocyanathärter, wie in der DE-A-27 01 002 beschrieben.
- B) Anionischer Hydrofüller (DE-OS 38 05 629, Beispiel 1): Wäßriger Lack auf der Basis von einem mit Amin neutralisierten Polyester mit blockiertem Polyisocyanat als Härter.
- C) Anionischer Wasser-Basislack (EP-A-89 497, Beispiel 6): Wäßriges Überzugsmittel auf der Basis von anionischen Polyurethandispersionen in Kombination mit acylierten Polyestern.
- D) Kationischer Wasser-Basislack (DE-OS 40 11 633, Beispiel 1): Wäßriges Überzugsmittel auf der Basis von Aminoacrylaten, wie im folgenden beschrieben.
- E) Anionischer Wasserklarlack (DE-OS 39 10 829, Beispiel 3): Wäßriger Decklack auf der Basis von hydroxyfunktionellem Acrylat mit neutralisierten Carbonsäuregruppen und Melaminharz als Vernetzer.
- F) Anionischer konventioneller 1K-Klarlack (Handelsprodukt): Konventioneller Klarlack auf der Basis von carboxy- und hydroxyfunktionellem Acrylat mit Melaminharz als Vernetzer.

Herstellungsbeispiel 1 (Amino-poly(meth)acrylatharz)

725 g Butoxyethanol werden unter Inertgas auf 110 °C unter Einschalten eines Rückflußkühlers erwärmt.

Innerhalb von 3 Stunden wird eine Mischung aus 192 g Hydroxyethylacrylat, 137 g Butandiolmonoacrylat, 228 g Glycidylmethacrylat, 364 g 2-Ethylhexylacrylat, 439 g Butylmethacrylat, 438 g Methylmethacrylat, 90 g Styrol und 44 g Azo-bis-isobutyronitril zugegeben. Danach wird 1 Stunde bei 110 °C gehalten, 6 g Azo-bis-isobutyronitril zugegeben und dieser Vorgang nach einer weiteren Stunde wiederholt. Nach 3 Stunden bei 110 °C wird ein Festkörpergehalt von 72,2 Gew.-% und nach Verdünnen auf 60 Gew.-% mit Butoxyethanol eine Viskosität von 2,14 Pa.s. bei 25 °C gemessen. Nach Abkühlen auf 50 °C werden ein Gemisch von 120 g Diethylamin und 201 g Isopropanol schnell zugegeben (1,10 Mol Amin auf 1,00 Mol Epoxid). Nach 30 Minuten wird auf 65 °C erwärmt, dann 2 Stunden gehalten, anschließend auf 105 bis 110 °C aufgeheizt und dann 3 Stunden gehalten. Nach Abkühlen auf 80 °C wird unter Vakuum Isopropanol und Aminüberschuß sorgfältig abdestilliert. Einstellen des Festkörpergehaltes mit Butoxyethanol auf etwa 78 Gew.-%.

Endwerte:

Festkörpergehalt: 78,7 Gew.-% (30 Minuten Erwärmen auf 150 °C)

Aminzahl : 45 mg KOH pro g Festharz

Viskosität : 3,44 Pa.s (60 Gew.-% in Butoxyethanol bei 25 °C)

Beispiel D (Kationischer Wasserbasislack)

Zu 945 g Amino-poly (meth) acrylatharz nach Herstellungsbeispiel 1 werden 555 g Titandioxid gegeben und 5 Minuten mit dem Dissolver dispergiert. Anschließend wird die Paste 40 Minuten bei Temperaturen bis zu 60 °C in einer Perlmühle vermahlen.

Festkörper: 86,6 Gew.-% (nach 30 Minuten Erwärmen auf 150 °C) Pigment-Bindemittelverhältnis = 0,75 : 1.

772 g der Paste werden zusammen mit 111 g höhermolekularen Methoxy-Iminogruppen enthaltenden Melaminharzes (80 %ig gelöst in Isobutanol), und 17,7 g einer amingeblockten Sulfonsäure (25 %ig) als Katalysator unter dem Dissolver gut verrührt. Anschließend wird im Dissolver unter gutem Rühren weiter verdünnt, und zwar erst mit 7,6 g Ameisensäure (85 %ig) und dann langsam mit 142 g vollentsalztem Wasser. Nach Stehen über Nacht wurden 100 g des Lackes mit 62 g vollentsalztem Wasser auf eine Spritzviskosität von 30 Sekunden im Auslaufbecher (DIN 53 211) eingestellt.

Herstellungsbeispiel 2 (Polyesteroligomeren)

336,7 g Trimethylolpropan, 366,8 Adipinsäure und 297 g Hexandiol werden mit 5 g unterphosphoriger Säure in einem mit Rührer, Abscheider, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 2-Liter-Dreihalskolben bei 180 °C bis 230 °C in der Schmelze auf eine Säurezahl von 20 verestert. Anschließend wird unter Vakuum bis zu einer Säurezahl < 1,5 kondensiert. Das so erhaltene Produkt hat einen Einbrennrückstand von 94,5 % (1 h, 150 °C), eine Viskosität von 3200 mPas (100 %ig), eine Hydroxylzahl von 460 und eine Farbzahl von 30 Hazen.

Herstellungsbeispiel 3 (Polyesteroligomer-Polyacrylate)

717 g Polyesteroligomer aus Beispiel 2 werden mit 597 g Ethanol in einem Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen 4-Liter-Dreihalskolben aus 81 °C bis zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird in 4 Stunden eine Mischung aus 552 g Butandiolmonoacrylat, 996 g tert. Butylacrylat, 74 g Acrylsäure und 50 g 2,2-Azo-bis-2-methylbutyronitril zugetropft und anschließend 4 Stunden nachpolymerisiert.

Das Produkte hatte einen Einbrennrückstand von 79,8 % (1 h 150 °C) bei einer Viskosität von 7200 mPas (DIN 53 015), eine Säurezahl von 26,3, eine OH-Zahl von 231 und eine Farbzahl von 60 Hazen.

Herstellungsbeispiel 4

717 g des Oligomers aus Beispiel 1 werden mit 311 g Butoxyethanol in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen 4-Liter-Dreihalskolben vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Anschließend wird in 4 Stunden eine Mischung aus 552 g Butandiolmonoacrylat, 946 g tert. Butylacrylat, 74

g Acrylsäure und 100 g tert. Butylperbenzoat zugetropft und 4 Stunden nachpolymerisiert.

Das Produkt hatte einen Einbrennrückstand von 84,0 % (1 h 150 °C) gemäß DIN 53 182, eine Viskosität von 15830 mPas (DIN 53 015), eine Säurezahl von 38,0 (DIN 53 402), eine OH-Zahl von 231 (DIN 53 240) und eine Farbzahl von 60 Hazen (DIN 53 409).

5

Beispiel E 1 (anionischer Wasserklarlack)

651 g des im Beispiel 3 beschriebenen Polyesteroligomer-Polyacrylats 1, 348 g eines hochiminofunktionellen Melaminharzes und 152,8 g Ethanol wurden unter einem Laborrührer gut vorgemischt und unter
 10 weiterem Rühren mit einem Gemisch aus 50,7 g Butoxyethanol, 20,7 g eines UV-Absorbers vom Benztriazoltyp und 13,7 g eines Radikalfängers vom HALS-Typ versetzt. Danach wurde unter Rühren mit 27 g Dimethylethanolamin neutralisiert, weitere 15 Minuten gerührt und anschließend mit einem Gemisch aus 973 g vollentsalztem Wasser und 15,4 g Ethanol verdünnt. Der Lack hatte eine Viskosität von 31 Sekunden (gemessen im DIN-4-Becher bei 20 °C) und einen pH-Wert von 9,0.

15

Beispiel E 2

639,7 g der im Beispiel 4 beschriebenen Harzlösung wurden mit 375,3 g eines handelsüblichen, methoxymethyliminofunktionellen wasserverdünnbaren Melaminharzes und 90,5 g Butoxyethanol unter
 20 einem Schnellrührer homogen vermischt. Danach wurde dieses Harz-Lösungsmittelgemisch mit 37,6 g Dimethylethanolamin versetzt und 15 Minuten lang gerührt, weitere 37,27 g eines Gemisches bestehend aus 59,9 Gew.-% eines UV-Absorbers vom Benztriazol-Typ und 40,1 Gew.-% eines Radikalfängers vom HALS-Typ zugegeben und bis zur Klar- und Schlierenfreiheit gerührt. Unter Rühren wurden dann 534,1 g vollentsalztes Wasser innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Nach 24 Stunden hatte der Lack eine Viskosität
 25 von 50 Sekunden (DIN-4-Becher bei 20 °C) und einen pH-Wert von 8,6. Der Lack war mehr als 3 Monate lagerstabil.

Um die einzelnen Lackschichten auf das Substrat aufzubringen, werden die Lacke mit vollentsalztem Wasser oder Lösungsmittel auf Verarbeitungsviskosität eingestellt und mit Hilfe der üblichen Techniken appliziert.

30

Die Grundierung wird elektrophoretisch abgeschieden, die übrigen Schichten mit Hilfe eines Spritzroboters aufgebracht. Diese lassen sich aber auch mit anderen Auftragsgeräten, wie z. B. Fließbecherpistole, Druckgefäß oder mit Hochrotationsglocken, aufbringen. Danach werden die Schichten wie in Tabelle 1 beschrieben eingebrannt. KTL und Füller werden nach dem Auftragen einzeln eingebrannt, während Basis- und Klarlacke naß-innaß aufgetragen werden nach folgenden Angaben:

35

Der Basislack wird 6 Minuten bei 80°C vorgetrocknet und anschließend mit ca. 40 µm Wasser-Klarlack überlackiert. Es wird 15 Min. bei 80°C vorgeliegt und danach beide Schichten gemeinsam 20 Min. bei 120°C eingebrannt.

40

Tabelle 1:

	KTL	Füller	Basislack	Klarlack
Einbrenntemperatur	30' 180°C	20' 160°C	6' 80°C	20' 120°C
1)				
Schichtdicke	2) 20 + 1	35 + 1	15 + 1	40 + 1
1) in Minuten und °C				
2) in µm				

50

Mit den oben beschriebenen Überzugsmitteln A bis F werden verschiedene Mehrschichtaufbauten hergestellt. Die Aufbauten sind in Tabelle 2 aufgezählt. Die Beispiele 3 und 4 sind hierbei erfindungsgemäß.

55

Von den technologischen Prüfungen werden angegeben der Gitterschnitt (2 mm) nach DIN 53151 und der Test der mechanischen Beanspruchung mit dem VDA-Steinschlagprüfgerät (1 bar, 1000 g) nach DIN 53230 zur Charakterisierung der Haftung. Die Bewertungsskala reicht von 1 bis 6, wobei 1 einen sehr guten und 6 einen sehr schlechten Haftverband charakterisiert. Zur Beschreibung der Schwitzkastenbeanspru-

chung, d. h. Bewertung von Quellung und Regenerierbarkeit, wird eine Lagerung nach DIN 50017 in Konstantklima (240 h, 40°C) durchgeführt.

Tabelle 2:

Aufbauten	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Grundierung	A	A	A	A
Füller	B	B	B	B
Basislack	C	C	D	D
Klarlack	F	E	F	E
<u>PRÜFDATEN</u>				
<u>Gitterschnitt</u> 2 mm (DIN 53151)	2	2	1-2	0-1
<u>Steinschlag</u> DIN 53230 1 bar, 1000 g VDA	3	3	2	1-2
<u>Schwitzkasten</u> 1. Quellung	große Kocher >80 µm starke Quellung	starke Quellung Farbton- änderung	kleine Kocher <40 µm leichte Anquellung	keine Kocher leichte Anquellung
2. Regenerier- barkeit	24 h	n. i. O. > 24 h	3-4 h	1-2 h

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtüberzügen durch Aufbringen mehrerer Überzugsschichten auf der Basis organischer Harze nacheinander auf ein zu beschichtendes Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens drei unmittelbar benachbarte Schichten aufgebracht werden, wobei zumindest ein Teil der Harze in diesen drei Schichten polare Gruppen aufweist, wobei die Polarität der polaren Gruppen der Harze innerhalb einer Schicht gleich ist und die Harze unmittelbar benachbarter Schichten polare Gruppen entgegengesetzter Polarität enthalten, wodurch ein Schichtaufbau alternierender Polarität entsteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens vier unmittelbar benachbarte Schichten alternierender Polarität der Harze aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten alternierender Polarität von der Oberfläche des fertigen Mehrschichtüberzuges aus gezählt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß alle Schichten des Mehrschichtüberzuges alternierende Polaritäten haben.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als polare Gruppen ionische Gruppen, in ionische Gruppen überführbare Gruppen und/oder Gruppen mit starkem Dipol gewählt werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Harzen um Bindemittelharze, Härterharze, Pastenharze und/oder Rheologieharze handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem alternierenden Aufbau mindestens eine Schicht auf Basis eines wäßrigen Überzugsmittels verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in dem alternierenden Aufbau mindestens in zwei Schichten wäßrige Überzugsmittel verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem alternierenden Aufbau nur wäßrige Überzugsmittel eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in allen Schichten wäßrige Überzugsmittel eingesetzt werden.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Überzugsmittel Harze mit ionischen Gruppen enthalten.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarten Schichten alternierender Polarität eine Basislack- und eine darüber ausgebildete Klarlackschicht umfassen, wobei die Basislackschicht gegebenenfalls auf einer Füllerschicht ausgebildet ist.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Klarlack ein Pulverlack eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarlack ein Harz mit kationischen Gruppen enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack ein Harz mit kationischen Gruppen enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Füller eingesetzt wird, der ein Harz mit kationischen Gruppen enthält.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugen durchgeführt wird.
18. Mehrschichtüberzug, hergestellt nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 17.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7597

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 472 990 (BAYER A.G.) 4. März 1992 * das ganze Dokument * ---	1-5, 18	B05D7/00
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR SYMPOSIA Bd. 46, Juni 1991, BASEL CH Seiten 321 - 327, XP233444 G. DECHER ET AL. 'BUILDUP OF MULTILAYER FILMS BY A SELF-ASSEMBLY PROCESS, 1 CONSECUTIVE ADSORPTION OF ANIONIC AND CATIONIC BIPOLAR AMPHIPHILES ON CHARGED SURFACES' * das ganze Dokument * -----	1-5, 18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B05D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11 FEBRUAR 1993	Prüfer BROTHIER J-A.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze 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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			