

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **20.08.86**
(21) Anmeldenummer : **81110336.5**
(22) Anmeldetag : **11.12.81**
(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 D 13/00**

(54) Verfahren zur Herstellung eines Gummi/Metall-Verbundteils.

- | | |
|---|---|
| <p>(30) Priorität : 19.12.80 DE 3047992</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : 30.06.82 Patentblatt 82/26</p> <p>(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 20.08.86 Patentblatt 86/34</p> <p>(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB IT LI SE</p> <p>(56) Entgegenhaltungen :
FR-A- 1 526 244
US-A- 4 079 168
CHEMICAL ENGINEERING, Band 78, Nr. 13, 14. Juni 1971, Seiten 114-118 M. WISMER et al.: "Make the part the cathode: Key to resistant coatings"
WILLIBALD MACHU: "Elektrotauchlackierung", 1974, Seiten 3,4, 101, 172 Verlag Chemie</p> | <p>(73) Patentinhaber : METZELER KAUTSCHUK GMBH
Gneisenaustrasse 15
D-8000 München 50 (DE)</p> <p>(72) Erfinder : Härtel, Volker, Dr.
Untere Meerbach 13
D-5414 Vallendar (DE)
Erfinder : Schreiber, Fritz
Bergstrasse 69
D-5410 Höhr-Grenzhausen (DE)</p> <p>(74) Vertreter : Michelis, Theodor, Dipl.-Ing.
Gneisenaustrasse 15
D-8000 München 50 (DE)</p> |
|---|---|

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gummi/Metall-Verbundkörpers der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Gattung.

Der Korrosionsschutz von Gummi/Metall-Verbundteilen stellt bei vielen Anwendungsfällen ein Problem dar, da die üblichen Lackierungen keinen hinreichenden Schutz bieten und gut schützende Lackierungen im allgemeinen eingebrannt werden müssen, was sich bei fertig vulkanisiertem Gummi/Metall-Verbundteilen wegen der geringen Temperaturbeständigkeit des Gummi's jedoch verbietet.

Aus der US-PS-4 079 168 ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung eines Gummi/Metall-Verbundkörpers der angegebenen Gattung bekannt, bei dem ein pulverförmiger Lacküberzug auf den Metallteil des Gummi/Metall-Verbundkörpers aufgebracht, nämlich aufgespritzt, und anschließend eingebrannt wird. Der eingebrannte Lacküberzug wird mit einem Haftsyst. auf der Basis von halogenierten Polymeren beschichtet; anschließend wird eine Kautschuk-Schicht aufgespritzt, die zu dem Gummi-Teil vulkanisiert wird.

Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren, daß die eingebrannte Lackschicht zunächst mit einem haftenden Primer versehen werden muß, bevor das eigentliche Haftsyst. auf der Basis von halogenierten Polyolefinen aufgebracht werden kann.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Gummi/Metall-Verbundkörpers der angegebenen Gattung zu schaffen, bei dem auch ohne Verwendung eines Primers die einwandfreie Haftung zwischen dem Lacküberzug und dem ausvulkanisierten Gummi-Teil gewährleistet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Zweckmäßige Ausgestaltungen werden durch die Merkmale der Unteransprüche definiert.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile beruhen einerseits auf der Verwendung einer kataphoretischen Tauchlackierung für die Aufbringung des Lacküberzuges und andererseits auf der direkten Aufbringung des Haftsyst. auf der Basis von halogenierten Polymeren auf den eingebrannten Lacküberzug. Denn bei einem eingebrannten Lacküberzug, der mittels eines kataphoretischen Tauchlackierverfahrens aufgebracht worden ist, ergibt sich eine gleichmäßige, dünne Schicht, die direkt als Primer dienen kann, so daß die bisher übliche Maßnahme, nämlich die Verwendung eines wärmereaktiven Phenol-Harz als Primer, entfallen kann.

Die verwendeten Haftsyst. werden bspw. in den folgenden Patentschriften erläutert: US-A-3 108 635; US-A-3 099 632; DE-C-1 143 017; DE-C-1 719 161; DE-C-2 531 063; und DE-B-2 228 544.

Der hohe Umgriff der kataphoretischen Tauch-

lackierung sorgt auch an schwer zugänglichen Stellen des Metall-Teils für eine so dünne und gleichmäßige Schichtstärke des Lacküberzuges, daß sogar Gewinde bei entsprechender Auslegung mitlackiert werden können und trotzdem lehrenhaltig bleiben.

Dies wird mit relativ geringem apparativem Aufwand erreicht, da Tauchlackier-Anlagen mit den erforderlichen Spezifikationen im Handel erhältlich sind. Auch der wesentliche Nachteil der kataphoretischen Tauchlackierung, daß nämlich bisher nur dunkle Lacke erhältlich sind, wirkt sich bei Gummi/Metall-Verbundkörpern nicht störend aus, da die mit dem Lacküberzug versehenen Metall-Teile solcher Verbundkörper im allgemeinen nicht frei zugänglich und damit nicht sichtbar sind.

Die bevorzugten Lackschichten mit einer Dicke von etwa 20 µm können in maximal einer Minute abgeschieden werden, so daß die Erzeugung der Lackschicht das Herstellungsverfahren nicht wesentlich verlängert.

Für die kataphoretische Tauchlackierung werden nach einer bevorzugten Ausführungsform wasserlösliche, vorkondensierte Epoxiestersysteme verwendet, wobei es sich bei den Estergruppen um mit Formaldehyd reagierende Harzgruppen auf der Basis von Phenol, Melamin oder Harnstoff handelt. Die Spendersysteme sind abgeblockt; die Reaktionen, also die Polyaddition und Polykondensation, laufen bei etwa 250 °C ab.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beiliegende, schematische Zeichnung näher erläutert: Die Figur zeigt eine Darstellung der kataphoretischen Tauchlackierung.

Bei der Tauchlackierung werden die im Tauchlack enthaltenen Festkörper durch einen elektrochemischen Vorgang auf dem zu beschichtenden Werkzeug abgeschieden; erfindungsgemäß wird diese Abscheidung durch kataphoretische Tauchlackierung durchgeführt.

Bei der kataphoretischen Tauchlackierung bildet das zu beschichtende Werkstück die Kathode, also den Minuspol, während als Pluspol zusätzliche, meist in Dialysekästen eingehängte Anoden aus einem Spezialmaterial, beispielsweise Graphit, dienen; das Becken selbst ist geerdet und isoliert. Bei der kataphoretischen Tauchlackierung wird in der Grenzschicht der Kathode, d. h., des Werkstücks, eine wasserunlösliche Lauge frei. Der auskoagulierte Lack setzt sich an der Kathode, d. h., am Werkstück fest.

Die kataphoretische Tauchlackierung besitzt einen wesentlichen Vorteil gegenüber der anaphoretischen Tauchlackierung: Da das zu beschichtende Werkstück die Kathode bildet, können an dem Werkstück im Gegensatz zur anaphoretischen Tauchlackierung keine Metallionen freigesetzt werden. Weiterhin entsteht in der Grenzschicht kein saurer Bereich, so daß die im allgemeinen in der Vorbehandlung aufgetragene

Phosphatschicht gegen eine Zerstörung geschützt ist; dies bildet einen wesentlichen Faktor für die höhere Korrosionsbeständigkeit.

Das zu beschichtende Metallteil wird zunächst entfettet und dann mit einer Zinkphosphatierung mit passivierender Nachspülung versehen. Diese Nachspülung kann mit einer Cr VI-haltigen Lösung erfolgen, die zu einer Verfestigung der Phosphatschicht führt.

Das auf diese Weise vorbehandelte Metallteil wird dann zur kataphoretischen Tauchlackierung in ein Becken gehängt und an den Minuspol einer Stromquelle (sh. Figur) angeschlossen, so daß das Metallteil als Kathode dient. Die Anode wird durch eine in der Lacklösung angeordnete Graphitplatte gebildet, die an den Pluspol der Stromquelle angeschlossen ist. Das Becken selbst ist geerdet und isoliert, wie man in der Figur erkennen kann.

Als Lacksystem wird ein wasserlösliches, vorkondensiertes Epoxiestersystem verwendet, wobei es sich bei den Estergruppen um mit Formaldehyd reagierende Harzgruppen auf der Basis von Phenol, Melamin oder Harnstoff handelt. Die Spendersysteme sind abgeblockt.

Innerhalb von 30 bis 60 Sekunden wird eine Lackschicht ausreichender Dicke abgeschieden, die anschließend bei etwa 250 °C eingebrannt wird. Die schließlich erhaltene Lackschicht hat eine Dicke von etwa 20 µm.

Auf diese eingebrannte Lackschicht wird dann ein handelsübliches Haftsysteem aufgebracht, das im wesentlichen aus halogenierten Polymeren in Abmischung mit Füllstoffen, Harzen und Vernetzern besteht. Einzelheiten des Aufbaus solcher Haftsysteeme können den oben angegebenen Patentschriften entnommen werden.

Auf dieses Haftsysteem wird dann ein Kautschukteil aufgebracht, das durch Vulkanisieren fest mit dem Metallteil verbunden wird.

Das Lacksystem mit dem angegebenen Aufbau führt zu einer zähartigen, elastischen, schlag- und abriebfesten Beschichtung, so daß sich ohne jede Beeinträchtigung der Haftfähigkeit eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsfestigkeit und der mechanischen Festigkeit ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gummi/Metall-Verbundkörpers,

a) bei dem ein Lacküberzug auf den Metallteil des Gummi/Metall-Verbundkörpers aufgebracht und eingebrannt wird,

b) bei dem der eingebrannte Lacküberzug mit einem Haftsysteem auf der Basis von halogenierten Polymeren beschichtet wird, und

c) bei dem eine Kautschuk-Schicht aufgespritzt wird, die zu dem Gummi-Teil vulkanisiert wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

d) der Lacküberzug durch kataphoretische Tauchlackierung aufgebracht wird, und daß

e) das Haftsysteem aus halogenierten Polyme-

ren in Abmischung mit Füllstoffen, Harzen und Vernetzern direkt auf den eingebrannten Lacküberzug aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lacküberzug in einer Dicke von 15 bis 25 µm, insbesondere 20 µm, aufgebracht wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lacküberzug bei einer Temperatur von 150 bis 280 °C eingebrannt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallteil vor der Aufbringung des Lacküberzuges entfettet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallteil mit einer Zinkphosphatierung versehen ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lacksystem ein Epoxiester-Harz/Bindemittelsystem mit blockiertem Härter verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Lacküberzug bei 150 °C eingebrannt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lacksystem ein Epoxiester-Harz/Bindemittelsystem mit einem Formaldehyd-Spender, insbesondere auf der Basis von Harnstoff- oder Melamin-Harzen, verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Lacküberzug bei 200 °C eingebrannt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lacksystem ein wasserlösliches, vorkondensiertes Epoxiestersystem verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Estergruppen mit Formaldehyd reagierende Harzgruppen verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Harzgruppen auf der Basis von Phenol, Melamin oder Harnstoffen verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche, vorkondensierte Epoxiestersysteme mit abgeblockten Spendersystemen verwendet werden.

Claims

1. A process for the manufacture of a rubber/metal connecting piece,

a) whereby a coat of lacquer is applied to the metal part of the rubber/metal connecting piece and baked into it,

b) whereby the baked-in coat of lacquer is coated with an adhesion system based on halogenated polymers, and

c) whereby a rubber layer is sprayed on, which is vulcanised to the rubber part, characterised in that

d) the coat of lacquer is applied by means of cataphoretic dipping, and that

e) the adhesion system, consisting of halogenated polymers, mixed with fillers, resins and crosslinking agents is applied directly onto the baked-in coat of lacquer.

2. A process according to claim 1, characterised in that the coat of varnish is applied in a thickness of between 15 and 25 μm , notably 20 μm .

3. A process according to one of claims 1 or 2, characterised in that the coat of varnish is baked in at a temperature of 150 °C to 280 °C.

4. A process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the metal part is degreased before the coat of lacquer is applied.

5. A process according to one of claims 1 to 4, characterised in that the metal part is provided with zinc phosphating.

6. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that an epoxy-ester resin/binding agent system with a blocked hardener is used as a lacquer system.

7. A process according to claim 6, characterised in that the coat of lacquer is baked in at 150 °C.

8. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that an epoxy-ester resin/binding agent system with a formaldehyde distributor, notably on the basis of carbamide resins or melamine resins is used as a lacquer system.

9. A process according to claim 8, characterised in that the coat of lacquer is baked in at 200 °C.

10. A process according to one of claims 1 to 5, characterised in that a water-soluble, precondensed epoxy-ester system is used as a lacquer system.

11. A process according to claim 10, characterised in that resin groups reacting with formaldehyde are used as ester groups.

12. A process according to claim 11, characterised in that resin groups based on phenol, melamine or carbamides are used.

13. A process according to one of claims 10 to 12, characterised in that water-soluble, precondensed epoxy-ester systems with blocked distributor systems are used.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un corps composite caoutchouc/métal qui consiste :

a) à déposer et à cuire une couche de vernis sur la partie métallique du corps composite caoutchouc/métal,

b) à revêtir la couche de vernis cuite d'un système adhésif à base de polymères halogénés,

c) à pulvériser une couche de caoutchouc, qui est vulcanisée en la partie de caoutchouc, caractérisé en ce qu'il consiste :

d) à déposer la couche de vernis par vernissage cataphorétique par immersion et,

e) à déposer directement sur la couche de vernis cuite le système adhésif constitué de polymères halogénés en mélange à des matières de charge, des résines et des agents de réticulation.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer la couche de vernis en une épaisseur de 15 à 25 μm , notamment de 20 μm .

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à cuire la couche de vernis à une température de 150 à 280 °C.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à dégraisser la partie métallique avant le dépôt de la couche de vernis.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à munir la couche de vernis d'une phosphatation au zinc.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, comme système de vernis, un système résine d'ester époxydique/agent liant avec un durcisseur bloqué.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à cuire la couche de vernis à 150 °C.

8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, comme système de vernis, un système résine d'ester époxydique/agent liant avec un agent donnant du formaldéhyde, notamment à base de résines d'urée ou de mélamine.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à cuire la couche de vernis à 200 °C.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme système de vernis, un système d'ester époxydique soluble dans l'eau et précondensé.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, comme groupes d'ester, des groupes de résine, réagissant sur le formaldéhyde.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser des groupes de résines à base de phénol, de mélamine ou d'urée.

13. Procédé suivant l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser des systèmes d'ester époxydique solubles dans l'eau et précondensés avec des systèmes donneurs bloqués.

0 054 861

