



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 17 514 T2** 2007.10.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 420 892 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B05D 5/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 17 514.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24318**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 850.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/013739**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.10.2007**

(30) Unionspriorität:
921815 03.08.2001 US

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

(73) Patentinhaber:
**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:
**FLOSBACH, Carmen, 42287 Wuppertal, DE;
DOESSEL, Karl-Friedrich, 42109 Wuppertal, DE;
LENHARD, Werner, 42109 Wuppertal, DE; REIS,
Oliver, 58456 Witten, DE; FEY, Thomas, D-55128
Mainz, DE**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM REPARIEREN VON OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reparieren von beschichteten Substratoberflächen durch strahlungsaushärtbare Beschichtungszusammensetzungen. Das Verfahren kann insbesondere für das Reparieren kleiner Beschichtungsmakel in Fahrzeug- und Industrielackierungen verwendet werden.

BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

[0002] Es ist bekannt, Beschichtungszusammensetzungen zu verwenden, die durch Strahlung hoher Energie in Fahrzeuglackierungen und gleichermaßen in Fahrzeugreparaturlackierungen ausgehärtet werden können. Insbesondere werden Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von radikalpolymerisierbaren Bindemitteln bei derartigen Anwendungen verwendet. Bei dieser Anwendung macht man sich auch die Vorteile von strahlungsaushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen, wie sehr kurze Aushärtungszeiten, die geringe Lösungsmittelfreisetzung aus den Beschichtungszusammensetzungen und die gute Härte und Kratzfestigkeit der dabei gebildeten Beschichtungen zunutze.

[0003] Beim Reparieren von Makeln in Lackierungen ist es oft unnötig, ein ganzes Fahrzeug oder ein Fahrzeugteil, beispielsweise eine Kühlerhaube, vollständig neu zu lackieren. Im Falle kleiner Makel in der Lackierung ist es gewöhnlich ausreichend, den Bereich, der den beschädigten Bereich direkt umgibt, überzulackieren (stellenweise Reparatur). Die Vorbereitungs-, Lackierungs- und Säuberungsarbeit, die vom Deckschichtlackierer durchgeführt wird, ist hier weitgehend unabhängig von der Größe des Makels im Lack, der repariert werden soll. Beispielsweise sind Arbeiten wie das Vorbereiten des Beschichtungsmaterials und der Spritzpistole, das Anlegen der Atemschutzmaske, das Aufbringen der Lackierung mit einer Spritzpistole, das Säubern der Spritzpistole und anderer Geräte oder Behälter immer durchzuführen.

[0004] Es besteht dementsprechend ein Bedarf bei der Reparaturlackierung für ein vereinfachtes Verfahren zum Reparieren kleiner Makel in der Lackierung, insbesondere auch in denjenigen Fällen, in denen nur eine Deckschicht repariert zu werden braucht.

[0005] Es sind Verfahren des Stands der Technik bekannt, bei denen als Alternative zum herkömmlichen Spritzauftragen beschichtete Folien auf das zu behandelnde Substrat, beispielsweise eine Fahrzeugkarosserie, aufgebracht werden. Diese Folien können hier auf einer Seite mit einer oder mehreren Beschichtungslagen versehen werden und können auf der gleichen oder der anderen Seite eine Klebstoffschicht aufweisen, so dass die Folie auf dem

Substrat befestigt werden kann. Werden geeignete Bindemittel verwendet, so können die Beschichtungs- und/oder Klebstoffschichten auch durch Ultraviolettlicht- (UV-) Strahlung ausgehärtet werden. Derartige Folien und entsprechende Anwendungsverfahren sind in der Literatur, beispielsweise in WO-A-00/09094, WO-A-00/63015, EP-A-251 546 und EP-A-361 351 schon oft beschrieben worden. Im Allgemeinen wird die Folie auf das Substrat auflaminiert, wo sie verbleibt. DE-A-196 54 918 beschreibt eine Beschichtungsfolie, die für dekorative Zwecke geeignet ist und eine „freie Beschichtungsfolie“ umfasst. Die Beschichtungsfolie umfasst eine Klebstoffschicht und mindestens eine Beschichtungsschicht. Es ist möglich, in diesem Falle, ohne eine stabilisierende Trägerschicht auszukommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet ein Verfahren zum Reparieren von beschichteten Substratoberflächen durch strahlungsaushärtbare Beschichtungszusammensetzungen, welches Verfahren für das Reparieren kleiner beschädigter Bereiche, beispielsweise im Zusammenhang mit dem Reparaturlackieren des ursprünglichen Fahrzeugglacks oder in einer Karosseriereparaturwerkstätte besonders geeignet ist und das durch Durchführen der Reparatur im erforderlichen Qualitätsniveau schnell und direkt ohne wesentliche Vorbereitungs- und Säuberungsarbeit erlaubt.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reparieren von beschichteten Substratoberflächen, umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:

- a) gegebenenfalls Vorbereiten eines zu reparierenden beschädigten Bereichs,
- b) Bereitstellen einer Trägerfolie, die auf einer Seite mit einer unausgehärteten oder zumindest nur teilweise ausgehärteten Beschichtungsschicht einer flüssigen oder pastenförmigen Beschichtungszusammensetzung beschichtet ist, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar ist,
- c) Aufbringen der Trägerfolie mit ihrer beschichteten Seite auf den beschädigten, zu reparierenden Bereich,
- d) Bestrahlen der Beschichtung, die auf diese Weise auf den beschädigten Bereich, der repariert werden soll, aufgebracht worden ist, mit Strahlung hoher Energie und
- e) Entfernen der Trägerfolie, wobei die Beschichtung durch die Trägerfolie hindurch bestrahlt wird

GENAUE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0008] Es hat sich überraschenderweise erwiesen, dass bei Anwendung des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens es möglich ist, insbesondere kleine Makel in Lackierungen schnell und direkt ohne Reduzierung der Qualität im Vergleich mit herkömmlichen Verfahren zu reparieren. Es werden glatte, optisch makelfreie Oberflächen erhalten, die eine gute Härte und Lösungsmittelbeständigkeit, die für durch UV vernetzte Systeme typisch ist, aufweisen.

[0009] Die Schritte d) und e) werden so durchgeführt, dass die Bestrahlung durch die Trägerfolie erfolgt, die Trägerfolie nach dem Bestrahlen entfernt und das Bestrahlen gegebenenfalls nochmals nach dem Entfernen der Trägerfolie durchgeführt wird.

[0010] Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind unten in weiteren Einzelheiten erklärt.

[0011] Im Allgemeinen wird der zu reparierende beschädigte Bereich vor der Reparatur vorbereitet. In diesem Fall beginnt der erfindungsgemäße Vorgang mit Schritt a), nämlich der Vorbereitung des zu reparierenden beschädigten Bereichs. Dies involviert das Vorbereiten der beschädigten Beschichtung den Reparaturanforderungen gemäß. Normalerweise wird die Beschichtung zu Beginn gründlich, beispielsweise mit einem Siliconentfernungsmittel, gereinigt. Die Oberfläche kann dann mit einer Abschleifverbindung oder Schmirgelpapier leicht abgerieben und gegebenenfalls nochmals gereinigt werden. Gegebenenfalls kann beispielsweise eine Spachtelmasse aufgebracht und auf geeignete Weise nachbehandelt werden. Als Alternative kann der beschädigte Bereich auch durch Laserbehandlung vorbereitet werden.

[0012] Der Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Bereitstellen einer Trägerfolie, die auf einer Seite mit einer unausgehärteten oder zumindest nur teilweise ausgehärteten Beschichtungsschicht einer Beschichtungszusammensetzung beschichtet ist, die durch Strahlung hoher Energie ausgehärtet werden kann. Die Trägerfolie umfasst Folien, die aus irgendwelchen erwünschten, insbesondere thermoplastischen, Kunststoffen hergestellt sind, die gewisse Erfordernisse bezüglich der Durchlässigkeit für UV-Strahlung und Wärmefestigkeit erfüllen. Im Falle der bevorzugten Ausführungsform der Bestrahlung, wobei Strahlung hoher Energie durch die Trägerfolie hindurch geschickt wird, müssen die Folien UV-Strahlung hindurchlassen und gegen die Temperaturen widerstandsfähig sein, die im Folienmaterial bei der Bestrahlung mit UV-Strahlung auftreten. Die Folien müssen auch gegen die Temperaturen widerstandsfähig sein, die gegebenenfalls für die teilweise Gelbildung/das teilweise Klebrigmachen der aufgetragenen Beschichtungsschicht erforderlich sind. Geeignete Folienmaterialien sind beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polyamid und Polyester wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat. Folien können

auch aus Polymermischungen bestehen und außerdem gegebenenfalls oberflächenbehandelt werden. Es ist auch möglich, dass die Folien eine texturierte Oberfläche, beispielsweise eine mikro- und/oder makrotexturierte Oberfläche aufweisen. Die Dicke der Folien kann beispielsweise zwischen 10 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 10 und 500 µm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 250 µm liegen und wird durch praktische Gesichtspunkte der Verarbeitbarkeit bestimmt. Die ausgewählten Folien sollten bevorzugt diejenigen sein, die elastisch und dehnbar sind und auf wirksame Weise durch elektrostatische Kräfte am Substrat anhaften.

[0013] Die Trägerfolien werden auf einer Seite mit flüssigen oder pastenförmigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar sind. Die Beschichtungszusammensetzungen können wässrig sein, mit Lösungsmitteln verdünnt werden oder weder Lösungsmittel noch Wasser enthalten. Die Beschichtungszusammensetzungen, die durch Bestrahlen mit Strahlung hoher Energie aushärtbar sind, sind kationisch aushärtbare und/oder radikal aushärtbare Beschichtungszusammensetzungen, die dem mit dem Stand der Technik vertrauten Fachmann bekannt sind, wobei radikal aushärtbare Beschichtungszusammensetzungen bevorzugt werden.

[0014] Kationisch aushärtbare Beschichtungszusammensetzungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die Trägerfolie aufgebracht werden, enthalten ein oder mehrere kationisch polymerisierbare Bindemittel. Diese können herkömmliche Bindemittel umfassen, die dem mit dem Stand der Technik vertrauten Fachmann bekannt sind, wie beispielsweise polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen pro Molekül enthalten. Diese umfassen beispielsweise Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate von (Methyl)cyclohexen, wie beispielsweise 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl(3,4-epoxy-cyclohexan)carboxylat oder epoxidisiertes Polybutadien. Die zehndurchschnittliche Molmasse der Polyepoxyverbindungen liegt bevorzugt unter 10.000. Reaktive Verdünnungsmittel wie Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandiol-diglycidylether oder Hexandiol-diglycidylether können ebenfalls verwendet werden.

[0015] Die kationisch aushärtbaren Beschichtungszusammensetzungen enthalten einen oder mehrere Fotoinitiatoren. Fotoinitiatoren, die verwendet werden können, sind Oniumsalze wie Diazoniumsalze und Sulfoniumsalze.

[0016] Radikal aushärtbare Beschichtungszusammensetzungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt auf die Trägerfolie aufgebracht wer-

den, enthalten ein oder mehrere Bindemittel mit radikalpolymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen. Geeignete Bindemittel, die radikalpolymerisierbare olefinische Doppelbindungen aufweisen, die in Betracht gezogen werden können, sind beispielsweise alle Bindemittel, die dem Fachmann bekannt sind und durch Radikalpolymerisation vernetzt werden können. Diese Bindemittel sind Präpolymere wie beispielsweise Polymere und Oligomere, die pro Molekül eine oder mehrere, bevorzugt im Durchschnitt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 10 radikalpolymerisierbare olefinische Doppelbindungen enthalten. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können beispielsweise in Form von (Meth)acryloyl-, Vinyl-, Allyl-, Maleat- und/oder Fumaratgruppen vorliegen. Die radikalpolymerisierbaren Doppelbindungen liegen besonders bevorzugt in Form von (Meth)acryloylgruppen vor.

[0017] Sowohl hier als auch unten soll (Meth)acryloyl oder (Meth)acryl jeweils Acryloyl und/oder Methacryloyl oder Acryl und/oder Methacryl bedeuten.

[0018] Beispiele von Präpolymeren oder Oligomeren umfassen (Meth)acryloyl-funktionelle Poly(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, Polyether(meth)acrylate, Silicon(meth)acrylate, Epoxy(meth)acrylate, Amino(meth)acrylate und Melamin(meth)acrylate. Die zehndurchschnittliche Molmasse M_n dieser Verbindungen kann beispielsweise 500 bis 10.000 g/Mol, bevorzugt 500 bis 5.000 g/Mol betragen. Die Bindemittel können einzeln oder als Mischung verwendet werden. (Meth)acryloyl-funktionelle Poly(meth)acrylate und/oder Polyurethan(meth)acrylate werden bevorzugt verwendet.

[0019] Die Präpolymere können in Verbindung mit reaktiven Verdünnungsmitteln, d.h. radikalpolymerisierbaren niedermolekularen Verbindungen mit einer Molmasse von weniger als 500 g/Mol verwendet werden. Die reaktiven Verdünnungsmittel können mono-, doppelt- oder mehrfach ungesättigt sein. Beispiele von mono-ungesättigten reaktiven Verdünnungsmitteln umfassen: (Meth)acrylsäure und Ester derselben, Maleinsäure und Halbester derselben, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele von doppelt ungesättigten reaktiven Verdünnungsmitteln umfassen: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat. Beispiele von mehrfach ungesättigten reaktiven Verdünnungsmitteln sind: Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat. Die reaktiven Verdünnungsmittel können als solche oder in Mischung verwendet werden.

[0020] Bevorzugte radikalaushärtbare Beschichtungszusammensetzungen enthalten einen oder mehrere Fotoinitiatoren, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, auf die Summe der radikalpolymerisierbaren Präpolymere, reaktiven Verdünnungsmittel und Fotoinitiatoren bezogen. Beispiele von Fotoinitiatoren sind Benzoin und Derivate desselben, Acetophenon und Derivate desselben, beispielsweise 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und Derivate desselben, Thioxanthon und Derivate desselben, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, Organophosphorverbindungen wie Acylphosphinoxide. Die Fotoinitiatoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0021] Es ist möglich, jedoch weniger bevorzugt, dass die Beschichtungszusammensetzungen, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar sind, zusätzlich zum Bindemittelkomponenten enthalten, die durch Strahlung hoher Energie radikal- und oder kationisch polymerisierbar sind oder zusätzlich zu den radikal- oder kationisch polymerisierbaren funktionellen Gruppen weitere Bindemittelkomponenten oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, die durch einen zusätzlichen Aushärtungsmechanismus chemisch vernetzbar sind. Weitere chemisch vernetzende Bindemittel, die bevorzugt verwendet werden können, sind Einkomponentenbindemittelsysteme, beispielsweise auf der Basis OH-funktioneller Verbindungen, Aminoharze und/oder geblockte Polyisocyanate und diejenigen auf der Basis von carboxyfunktionellen und epoxfunktionellen Verbindungen. Feuchtigkeitsaushärtende Bindemittelkomponenten sind ebenfalls möglich, beispielsweise Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen, mit hydrolysierbaren Alkoxysilangruppen oder mit ketimin- oder aldimingeblockten Aminogruppen. Im Falle, dass die Beschichtungszusammensetzungen Bindemittel oder funktionelle Gruppen enthalten, die durch Luftfeuchte aushärten, müssen gewisse Bedingungen während der Herstellung der Beschichtungsträgerfolien erfüllt werden, um ein vorzeitiges Aushärten zu vermeiden. Dieses Problem wird unten in weiteren Einzelheiten in der Beschreibung der Form der beschichteten Trägerfolie besprochen. Die zusätzlichen funktionellen Gruppen und die radikal- und/oder kationisch polymerisierbaren funktionellen Gruppen können im gleichen Bindemittel oder in getrennten Bindemitteln vorliegen.

[0022] Die Beschichtungszusammensetzungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Beschichten der Trägerfolie verwendet werden können, können pigmentierte oder unpigmentierte Beschichtungszusammensetzungen sein. Unpigmentierte Beschichtungszusammensetzungen sind beispielsweise Beschichtungszusammensetzungen, die auf herkömmliche Weise als klare Beschichtungen formuliert sind. Pigmentierte Beschichtungszusammensetzungen

zungen enthalten farbgebende und/oder Spezialleffekt verleihende Pigmente. Geeignete farbgebende Pigmente sind irgendwelche herkömmlichen Beschichtungspigmente organischer oder anorganischer Natur. Beispiele anorganischer oder organischer farbverleihender Pigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolpyrrolpigmente. Beispiele von Spezialleffekt verleihenden Pigmenten sind Metallpigmente, beispielsweise diejenigen, die aus Aluminium oder Kupfer hergestellt werden; Interferenzpigmente wie mit Metalloxid beschichtete Metallpigmente, mit Titandioxid beschichteter Glimmer.

[0023] Die Beschichtungszusammensetzungen können auch transparente Pigmente, lösliche Farbstoffe und/oder Streckmittel enthalten. Beispiele verwendbarer Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilicat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Talk.

[0024] Die Beschichtungszusammensetzungen können auch herkömmliche Beschichtungszusatzmittel enthalten. Beispiele herkömmlicher Beschichtungszusatzmittel umfassen Egalisierungsmittel, Rheologiehilfsmittel wie beispielsweise hochdispersiertes Siliciumdioxid oder polymere Harnstoffverbindungen, Verdickungsmittel, beispielsweise auf der Basis von teilweise vernetzten, carboxyfunktionellen Polymeren oder von Polyurethanen, Entschäumungsmittel, Benetzungsmittel, Rissverhinderungsmittel, Katalysatoren, Antioxidationsmittel und Lichtstabilisatoren auf der Basis von HALS-Produkten und/oder UV-Absorptionsmitteln. Die Zusatzmittel werden in herkömmlichen Mengen verwendet, die dem mit dem Stand der Technik vertrauten Fachmann bekannt sind.

[0025] Die Beschichtungszusammensetzungen können Wasser und/oder organische Lösungsmittel enthalten. Letztere umfassen herkömmliche organische Beschichtungslösungsmittel, die dem mit dem Stand der Technik vertrauten Fachmann bekannt sind.

[0026] Die Beschichtungszusammensetzungen, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar sind, können auf die Trägerfolie durch herkömmliche Methoden, beispielsweise durch Pinselauftrag, Walzenbeschichten, Aufgießen, Rakelbeschichten oder Spritzbeschichten aufgebracht werden. Die Beschichtungszusammensetzung kann als Schmelze oder in der flüssigen Phase, beispielsweise als Lösung aufgebracht werden. Die Beschichtungszusammensetzungen können beispielsweise als Lösung durch Rakelbeschichtung aufgebracht werden. Im darauffolgenden Trocknungsvorgang lässt man das Lösungsmittel sich gegebenenfalls unter behutsamem Erhitzen verdampfen. Auf keinen Fall darf die Beschichtung während des Trocknungsvorgangs vollständig

vernetzt werden. Die getrocknete unvernetzte Beschichtung sollte vorteilhafterweise bei Raumtemperatur leicht klebrig sein, um eine gute Haftung auf dem zu reparierenden Substrat sicherzustellen. Die Beschichtung kann entweder aufgrund speziell formulierter Bindemittel intrinsisch klebrig sein oder die Klebrigkeit kann durch leichte teilweise Vernetzung/Gelbildung der getrockneten Beschichtung, beispielsweise durch Erhitzen und/oder durch UV-Strahlung, erreicht werden. Die Beschichtungszusammensetzungen, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar sind, werden im Allgemeinen in Schichtdicken von 1 bis 100 µm, bevorzugt 5 bis 60 µm aufgebracht.

[0027] Prinzipiell ist es möglich, jedoch nicht bevorzugt, dass die Trägerfolie mit mehr als einer Beschichtungsschicht, beispielsweise mit einer Pigmentgrundbeschichtung und einer transparenten klaren Beschichtung ausgestattet ist. In letzterem Falle würde die klare Beschichtung zuerst auf die Trägerfolie aufgebracht und dann würde die Grundbeschichtung auf die klare Beschichtung, beispielsweise nass auf nass und wahlweise nach der Abdunstphase aufgebracht werden.

[0028] Eine mögliche Entwicklung der Beschichtungsträgerfolie besteht aus dem Aufbringen der Beschichtung in einer Schichtdicke, die den Kanten der Folie zu geringer wird, so dass, wenn sie daraufhin aufgebracht wird, Kantenmarkierungen in der bestehenden Beschichtung vermieden werden.

[0029] Um die darauffolgende Entfernung der Trägerfolie von dem zu reparierenden Substrat zu erleichtern, kann es vorteilhaft sein, mindestens eine Kantenzone der Trägerfolie unbeschichtet zu lassen. Es kann auch vorteilhaft sein, an der Seite der Trägerfolie, die beschichtet werden soll, eine Spezialappretur, beispielsweise eine Trennbeschichtung bereitzustellen oder speziell oberflächenbehandelte Folien, beispielsweise Folien, die mit Silicatschichten oberflächenmodifiziert worden sind, zu verwenden, um beim Entfernen der Trägerfolie das Loslösen von der Beschichtung zu erleichtern, die auf dem zu reparierenden Substrat befestigt ist.

[0030] Es kann auch vorteilhaft sein, die beschichtete Trägerfolie mit einer vorübergehenden Schutzfolie zu versehen, um Schutz zu bieten. Die Schutzfolie kann hier nur auf der beschichteten Seite der Trägerfolie vorliegen, sie kann jedoch auch auf beide Seiten aufgebracht werden und die gesamte beschichtete Trägerfolie vollständig umschließen. Letztere Möglichkeit wäre im Falle des Vorliegens des oben beschriebenen feuchtigkeitsaushärtenden Bindemittels oder von funktionellen Gruppen besonders ratsam, um Luftfeuchte auszuschließen. Um die Beschichtung auf der Trägerfolie gegen vorzeitiges Polymerisieren, das durch UV-Strahlung verursacht wird, zu

schützen, kann ein transparentes oder farbiges, beispielsweise ein schwarzes Folienmaterial, das UV-Strahlung nicht hindurchlässt, vorteilhafterweise verwendet werden. Beispielsweise kann eine schwarze Polyethylenfolie verwendet werden. Um das Loslösen der Schutzfolie zu erleichtern, kann sie ebenfalls mit nichtklebrigen Eigenschaften, wie oben beschrieben, versehen werden.

[0031] Die beschichteten Folien, die gegebenenfalls mit einer Schutzfolie oder einer Schutzumhüllung versehen werden, können in den meisten verschiedenen Gestalten und Größen beispielsweise in Größen von 0,5 cm² bis 400 cm², bevorzugt von 1 cm² bis 100 cm² vorgefertigt und gelagert werden. Die Folien können auch als Rolle kontinuierlicher Folie gelagert werden.

[0032] Auf das Bereitstellen einer beschichteten Trägerfolie und das Entfernen einer gegebenenfalls vorliegenden Schutzfolie oder einer gegebenenfalls vorliegenden Schutzumhüllung hin wird die Trägerfolie mit ihrer beschichteten Seite auf den beschädigten, zu reparierenden beschädigten Bereich in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß aufgebracht. Vorteilhafterweise wird eine Folienbahngröße ausgewählt, die genau über den beschädigten Bereich passt, wobei irgendwelche unbeschichteten Kantenzonen oder Schichtdicken, die auf die Kanten abnehmen, in Betracht gezogen werden. Wie schon erwähnt, kann der beschädigte Bereich vor Aufbringen der beschichteten Trägerfolie leicht abgeschmirgelt oder aufgeraut werden, um eine gute Haftung sicherzustellen. Die Folie wird dann auf das Substrat bevorzugt unter Aussetzen Druck und gegebenenfalls Hitze gegenüber, auflaminiert, so dass die Beschichtung auf dem zu beschichtenden Substrat befestigt wird. Dies lässt sich beispielsweise mit einer erhitzbaren Walze, wie einer Gummiwalze, durchführen. Beschichtungsschichten, die einen beschädigten zu reparierenden Bereich umfassen und in Betracht gezogen werden können, sind beispielsweise elektrotauchlackierte Substrate, Spachtelmassen-, Grundiermittel-, Füllstoff- und Grundbeschichtungsschichten, jedoch insbesondere klare Beschichtungs- und einschichtige Deckbeschichtungsschichten. Die beschichtete Trägerfolie kann hier entweder auf die beschädigte Beschichtungsschicht oder auf eine darunterliegende Schicht aufgebracht werden. Letzterer Fall tritt beispielsweise dann auf, wenn der beschädigte Bereich bis auf die darunterliegenden Beschichtungsschichten, beispielsweise bei der Vorbereitung für die Reparatur, abgeschmirgelt wird.

[0033] Nach dem Aufbringen der beschichteten Trägerfolie mit ihrer beschichteten Seite auf den beschädigten zu reparierenden Bereich wird die auf diese Weise aufgebrachte Beschichtung mit Strahlung hoher Energie, bevorzugt mit UV-Strahlung, bestrahlt. Die Bestrahlung wird hier durch die Trägerfolie hin-

durch durchgeführt.

[0034] Die bevorzugte Strahlungsquelle umfasst UV-Strahlungsquellen, die UV-Licht im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere 200 bis 400 nm ausstrahlen. Beispiele derartiger UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte Hoch-, Mittel- und Niederdruck-Quecksilberdampfausstrahler, Gasentladeröhren wie Niederdruckxenonlampen und UV-Laser.

[0035] Von diesen kontinuierlich funktionierenden UV-Strahlungsquellen abgesehen, ist es jedoch auch möglich, diskontinuierliche UV-Strahlungsquellen zu verwenden. Diese sind bevorzugt sogenannte Hochenergieblitzgeräte (auf UV-Blitzgeräte abgekürzt). Die UV-Blitzlampen können mehrere Blitzröhren, beispielsweise Quarzröhren enthalten, die mit einem inerten Gas wie Xenon gefüllt sind. Die UV-Blitzlampen besitzen eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung. Die Energie pro Blitzentladung kann beispielsweise 1 bis 10 kJoule betragen.

[0036] Die Bestrahlungszeit mit UV-Strahlung, wenn UV-Blitzlampen als UV-Strahlungsquelle verwendet werden, kann beispielsweise im Bereich von 1 Millisekunde bis 400 Sekunden, bevorzugt 4 bis 160 Sekunden, je nach der gewählten Anzahl von Blitzentladungen, liegen. Die Blitze können beispielsweise etwa alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Das Aushärten kann beispielsweise durch 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen erfolgen.

[0037] Wenn kontinuierliche UV-Strahlungsquellen verwendet werden, so kann die Bestrahlungszeit im Bereich von einigen wenigen Sekunden bis etwa 5 Minuten, bevorzugt bei weniger als 5 Minuten, liegen. Die Entfernung zwischen den UV-Strahlungsquellen und der zu bestrahlenden Oberfläche kann beispielsweise 5 bis 60 cm betragen.

[0038] Wenn die Beschichtungen durch UV-Strahlung, insbesondere mit UV-Blitzlampen, bestrahlt werden, können Temperaturen auf der Beschichtung erzeugt werden, die derart sind, dass in dem Falle, in dem die Beschichtungszusammensetzungen durch einen zusätzlichen Vernetzungsmechanismus sowie Polymerisation ausgehärtet werden, sie zu mindestens einem teilweisen Aushärten durch diesen zusätzlichen Vernetzungsmechanismus führen.

[0039] Um die Beschichtungszusammensetzungen durch den zusätzlichen Vernetzungsmechanismus auszuhärten, können die Beschichtungen jedoch relativ hohen Temperaturen von beispielsweise 60 bis 140°C zum vollständigen Aushärten ausgesetzt werden. Das vollständige Aushärten kann durch herkömmliche Methoden, beispielsweise in einem Ofen oder in einer Fördereinheit, beispielsweise mit Heiß-

luft oder Infrarotstrahlung, durchgeführt werden. Je nach der Aushärtungstemperatur sind Aushärtungszeiten von 1 bis 60 Minuten möglich. Es ist natürlich auch möglich, das zusätzliche Wärmeaushärten vor dem Bestrahlen durchzuführen. Ein geeignetes hitzefestes Folienmaterial muss je nach den Aushärtungstemperaturen, die für das zusätzliche Wärmeaushärten erforderlich sind, ausgewählt werden. Die Temperaturempfindlichkeit des zu reparierenden Substrats muss ebenfalls beim Auswählen der Aushärtungstemperatur in Betracht gezogen werden.

[0040] Für Beschichtungszusammensetzungen, die durch UV-Strahlung aushärtbar sind, jedoch durch einen zusätzlichen Vernetzungsmechanismus nicht verbessert werden, wird es vorgezogen, zusätzliche Wärmeenergie beispielsweise mit einer Infrarotlampe zuzuführen, um die Polymerisation (das Härten) der Zusammensetzung zu unterstützen.

[0041] Im Falle der Bestrahlung mit UV-Strahlung durch die Trägerfolie wird die Folie nach dem Bestrahlen entfernt. Im Falle einer zusätzlichen Wärmeaushärtung lässt man die Beschichtung sich zuerst abkühlen, bevor die Folie entfernt wird. Beim Entfernen der Trägerfolie ist es vorteilhaft, wenn die Folie an mindestens einer Kantenzone unbeschichtet ist, um das Loslösen der Folie zu erleichtern.

[0042] Eine Entwicklung der Erfindung besteht aus dem Bewirken einer teilweisen Aushärtung der Beschichtung durch UV-Bestrahlung durch die Folie hindurch und dem Durchführen einer endgültigen Aushärtung in einem zweiten Bestrahlungsschritt nach Entfernung der Folie. Anders ausgedrückt wird die Strahlungsdosis, die für die vollständige Aushärtung (durch Radikal- und/oder kationische Polymerisation) erforderlich ist, in mindestens zwei getrennten Bestrahlungsschritten geliefert. In dem Fall, dass die Beschichtung Bindemittel enthält, die durch einen zusätzlichen Vernetzungsmechanismus ausgehärtet werden, ist es auch möglich, die Beschichtung in einem ersten Schritt vollständig oder teilweise mit Bezug auf die Radikal- und/oder kationische Polymerisation durch UV-Strahlung auszuhärten und nach Entfernung der Folie zuerst irgendeine noch ausstehende endgültige Aushärtung bezüglich der Radikal- und/oder kationischen Polymerisation durch UV-Strahlung durchzuführen und dann Wärmeenergie für das weitere Aushärten durch den zusätzlichen Vernetzungsmechanismus zu liefern.

[0043] Nach Entfernen der Trägerfolie und dem fakultativen darauffolgenden endgültigen Aushärten und bevorzugt einer Kühlphase kann der reparierte Bereich poliert werden.

[0044] Es ist im Prinzip auch möglich, mehr als eine beschichtete Trägerfolie, beispielsweise zwei beschichtete Trägerfolien, nacheinander auf den zu re-

parierenden beschädigten Bereich aufzubringen. Je nach den Erfordernissen kann dies beispielsweise eine Trägerfolie umfassen, die mit einer Grundbeschichtung beschichtet ist, und eine, die mit einer klaren Beschichtung beschichtet ist oder eine Trägerfolie, die mit einem Füllstoff beschichtet ist und eine, die mit einer einschichtigen Deckbeschichtung beschichtet ist.

[0045] Wenn eine Trägerfolie, die mit einer texturierten Oberfläche versehen ist, erfindungsgemäß geschichtet und aufgebracht wird, werden reparaturbeschichtete Oberflächen, die mit den entsprechenden negativen Texturierungen versehen sind, nach Entfernung der Trägerfolie erhalten. Dies erweist sich beispielsweise eventuell als notwendig, wenn als solche texturierte Substratoberflächen repariert werden.

[0046] Substrate, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind wünschenswerterweise Substrate, beispielsweise Metall-, Kunststoff- oder Verbundsubstrate, die aus Metall- und Kunststoffkomponenten hergestellt sind.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum Reparieren irgendwelcher beschichteter Substrate, beispielsweise bei Industrie- und Fahrzeuglackierungen, beispielsweise bei Reparaturlackierungen von Fahrzeugkarosserien in der ursprünglichen Fahrzeuglackierung (Reparatur am Ende der Herstellungsstraße) oder in einer Karosseriereparaturwerkstatt angewendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders vorteilhaft zum Reparieren kleiner beschädigter Bereiche (für stellenweise Reparaturen) verwendet werden. Insbesondere können klare Beschichtungen oder pigmentierte einschichtige Deckbeschichtungen auf eine vorhandene mehrschichtige Lackierungen durch das erfindungsgemäße Verfahren für Reparaturzwecke aufgebracht werden.

[0048] Das folgende Beispiel soll die Erfindung in weiteren Einzelheiten veranschaulichen.

BEISPIEL

Gwt = Gewichtsteile
Gew.-% = Gewichts-%

[0049] Eine Metalltestplatte, die mit einem elektro-phoretisch abgeschiedenen Grundiermittel, einem Füllstoff, einer Grundbeschichtung und einer klaren Beschichtung beschichtet ist, die einen beschädigten Bereich von etwa 10 cm² aufweist, wobei nur die klare Beschichtung beschädigt war, wurde repariert. Der beschädigte Bereich wurde zuerst gereinigt und leicht abgeschmirgelt.

HERSTELLUNG EINER BESCHICHTETEN TRÄGERFOLIE

[0050] Ein durch UV-Strahlung aushärtbares Polyurethanharz wurde zuerst wie folgt hergestellt: 369,4 Gwt Isophoroniisocyanat wurden mit 0,6 Gwt Methylhydrochinon und 80 Gwt Butylacetat in einem Vierhalskolben von 2 l mit einer Rührvorrichtung, einem Thermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler kombiniert und auf 80°C erhitzt. Eine Mischung von 193 Gwt Hydroxyethylacrylat und 0,5 Gwt Dibutylzinndilaurat wurde tropfenweise derart zugegeben, dass die Reaktionstemperatur nicht über 100°C stieg. 50 Gwt Butylacetat wurden zum Ausspülen des Tropftrichters verwendet. Die Temperatur wurde bei maximal 100°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 10,1 erhalten wurde. 300 Gwt eines Polycaprolactontriols (Capa 305 von Interlox Chemicals) und 50 Gwt Butylacetat wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei maximal 100°C gehalten, bis ein NCO-Wert von < 0,5 erhalten wurde. Die Mischung wurde dann mit 69,6 Gwt Butylacetat verdünnt. Ein farbloses hochviskoses Harz mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-% (1 h/150°C) und einer Viskosität von 10.000 mPas wurde erhalten.

[0051] Eine durch UV-Strahlung aushärtbare klare Beschichtung wurde dann aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:
 80,8 Gew.-% des oben hergestellten Polyurethanharzes
 1,3 Gew.-% eines herkömmlichen handelsüblichen Fotoinitiators (Irgacure 184/CIBA)
 0,1 Gew.-% eines herkömmlichen handelsüblichen Egalisierungsmittels (Ebecryl 350/UCB)
 0,8 Gew.-% eines herkömmlichen handelsüblichen UV-Absorptionsmittels (Tinuvin® 384/CIBA)
 0,8 Gew.-% eines herkömmlichen handelsüblichen Lichtstabilisators (auf der Basis von HALS) (Tinuvin® 292/CIBA)
 16,2 Gew.-% Butylacetat

[0052] Die so erhaltene klare Beschichtung wurde dann auf eine Trägerfolie aufgebracht. Zu diesem Zweck wurde die klare Beschichtung mit einer Rakel auf eine Trockenfoliendicke von etwa 40 µm auf einer Seite einer Polyesterfolie einer Dicke von 20 µm aufgebracht. Die aufgebrachte klare Beschichtungsschicht wurde 10 Minuten lang bei 60°C zum Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet. Es wurde eine leicht klebrige, nicht länger fließfähige Oberfläche erhalten.

AUFBRINGEN DER BESCHICHTETEN TRÄGERFOLIE

[0053] Ein Stück der wie oben beschichteten Folie einer geeigneten Größe wurde mit seiner beschichteten Seite auf den beschädigten Bereich aufgelegt. Die Beschichtungsfolie wurde dann durch die Folie

hindurch mit einem IR-Strahlungsemitter auf etwa 80°C erhitzt und ohne Blasen auf den beschädigten Bereich unter sanftem Druck auflaminiert. Das noch warme und flüssige Beschichtungsmaterial wurde dann durch die Folie hindurch durch 5 Blitze von einer UV-Blitzlampe (3000 W) in einer Entfernung von 20 cm bestrahlt. Die UV-Blitze wurden alle 4 Sekunden ausgelöst.

[0054] Die Folie wurde dann abgezogen und die Beschichtungsschicht mit 10 UV-Blitzen nachgehärtet. Die Kanten des auf diese Weise reparierten beschädigten Bereichs wurden schließlich durch Polieren angepasst.

[0055] Die Oberflächenqualität, Härte, der Glanz und die Lösungsmittelresistenz, die erreicht wurden, waren mit denjenigen vergleichbar, die mit herkömmlichen durch UV ausgehärteten Beschichtungen erreicht werden können. Der reparierte beschädigte Bereich konnte sofort nach dem Aushärten poliert werden und es wurden keine Kantenmarkierungen in der vorhandenen Beschichtung zurückgelassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reparieren von beschichteten Substratoberflächen, die mindestens einen beschädigten Bereich aufweisen, umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:

- a) gegebenenfalls Vorbereiten eines zu reparierenden beschädigten Bereichs,
- b) Bereitstellen einer Trägerfolie, die auf einer Seite mit einer unausgehärteten oder zumindest nur teilweise ausgehärteten Beschichtungsschicht einer flüssigen oder pastenförmigen Beschichtungszusammensetzung beschichtet ist, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar ist,
- c) Aufbringen der Trägerfolie auf seiner beschichteten Seite auf den beschädigten, zu reparierenden Bereich,
- d) Bestrahlen der Beschichtung, die auf diese Weise auf den beschädigten Bereich, der repariert werden soll, aufgebracht worden ist, mit Strahlung hoher Energie und
- e) Entfernen der Trägerfolie, wobei die Beschichtung durch die Trägerfolie hindurch bestrahlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung dadurch bestrahlt wird, dass zu Beginn eine teilweise Aushärtung durch Bestrahlen durch die Trägerfolie hindurch und nach Entfernen der Trägerfolie weiteres Bestrahlen zum Abschließen der Aushärtung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die unausgehärtete oder zumindest teilweise ausgehärtete Beschichtungsschicht in Schritt b) eine Beschichtungsschicht mit einer klebrigen Oberfläche umfasst.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtungszusammensetzung, die durch Strahlung hoher Energie aushärtbar ist, eine Beschichtungszusammensetzung mit radikalpolymerisierbaren Bindemitteln umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) eine Trägerfolie mit einer Schutzfolie auf einer oder beiden Seiten bereitgestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Trägerfolie aus Schritt c) unter Druck aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Trägerfolie aus Schritt c) unter Druck und Hitze aufgebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bestrahlung der Beschichtung, die auf den beschädigten Bereich, der repariert werden soll, aufgebracht wird, mit einer UV-Strahlung eines Wellenlängenbereichs von 180–400 nm durchgeführt wird.

9. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche für das Reparaturbeschichten von beschichteten Substratflächen, die kleine beschädigte Bereiche aufweisen.

10. Verwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche für das Fahrzeug- und/oder industrielle Beschichten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen