

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87111928.5

51 Int. Cl.4: **B05D 1/36**

22 Anmeldetag: 18.08.87

30 Priorität: 23.08.86 DE 3628670

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.88 Patentblatt 88/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Eigenbrod, Volkmar**
Kapellstrasse 30
D-4000 Düsseldorf 30(DE)

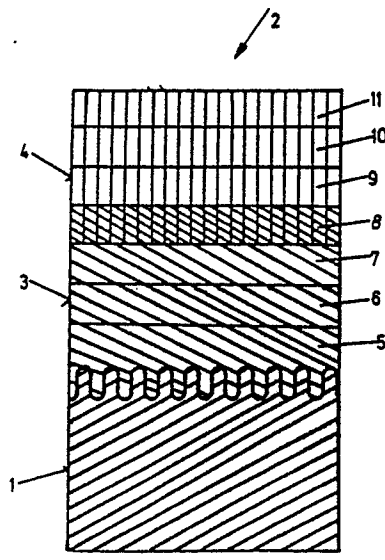
Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Eigenbrod, Volkmar, Dipl.-Ing.**
Kapellstrasse 30
D-4000 Düsseldorf 30(DE)
Erfinder: **Hendriock, Hans-Jürgen,**
Dr.Dipl.-Ing.
Piracher Strasse 12a
D-8263 Burghausen(DE)

74 Vertreter: **Bergen, Klaus, Dipl.-Ing. et al**
Patentanwälte Dr.-Ing. Reimar König
Dipl.-Ing. Klaus Bergen Wilhelm-Tell-Strasse
14 Postfach 260162
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

54 **Verfahren zum Kunststoffbeschichten und nach dem Verfahren hergestellte Beschichtung.**

57 Bei einem Verfahren zum Pulverbeschichten von hochtemperaturbeständigen Oberflächen (1) mit mehrschichtigen Überzügen aus insbesondere Fluorkunststoffen lassen sich dicke Beschichtungen (2) erreichen, wenn beim Auftragen einer Folgeschicht (4) das Fließvermögen der zuvor aufgetragenen Schicht (3) unterhalb der Abfließgrenze gehalten wird.



Xerox Copy Centre

"Verfahren zum Kunststoffbeschichten und nach dem Verfahren hergestellte Beschichtung"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kunststoffbeschichten, insbesondere Pulverbeschichten, sowie eine nach dem Verfahren hergestellte Beschichtung.

Beim Oberflächenschutz hochtemperaturbeständiger Oberflächen, wie insbesondere aus metallischen Werkstoffen, gibt es vielfältige Beschichtungen mit mehrschichtigen Überzügen, die die Lebensdauer des Grundwerkstoffs in aggressiver Umgebung erheblich erhöhen; bekannte Beschichtungen bieten sowohl einen Schutz vor Korrosion als auch chemischem Angriff. Hierbei zeichnen sich vor allem Fluorkunststoff-Beschichtungen aus, da sie einen hervorragenden Schutz gegen Chemikalien bieten und weder von starken Säuren noch von Lösungsmitteln angegriffen werden. Neben den anerkannten mechanischen Eigenschaften, wie hohe Abriebfestigkeit und gute Elastizität, lassen sich die Fluorkunststoffe wegen ihrer thermischen Eigenschaften auch bei Dauertemperatur-Beanspruchungen bis 260°C ohne weiteres verwenden.

Fluorkunststoffe besitzen jedoch, wie andere Kunststoffe auch, eine Permeabilität für Gase, Flüssigkeiten und Lösungen, die bei vielen Fluorkunststoffen sehr ausgeprägt ist. Diese Permeabilität, die für den Einsatz als Beschichtungsmaterial sehr nachteilig ist, nimmt aber mit zunehmender Schichtdicke rasch ab und wird bei dickeren Schichten praktisch bedeutungslos. Daher werden bei der Beschichtung mit Fluorkunststoffen relativ hohe Schichtdicken angestrebt, wenn im Falle aggressiver Gase, Flüssigkeiten oder Lösungen ein Angriff auf das Substrat verhindert werden soll.

Des Weiteren kommt es zu einer Dampfdiffusion, d.h., gasförmige Moleküle durchdringen die Kunststoffschicht und greifen den Grundwerkstoff an. Auch in diesem Fall wird das Problem durch eine dickere Kunststoffschicht gelöst.

Allerdings lassen sich die Schichten nicht beliebig dick ausführen, da den materialspezifischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere der Fluorkunststoffe Rechnung getragen werden muß; außerdem sind dickere Schichten mit erheblichen Mehrkosten verbunden. Bewährt hat sich nämlich bei Pulverbeschichtungen das elektrostatische Auftragen der Fluorkunststoffe, wobei der Kunststoff allerdings ab einer gewissen Schichtdicke isolierend wirkt und nur noch aufgeschmolzen wird. Bei Pulverbeschichtungen ergeben sich die Schwierigkeiten nämlich deshalb, weil der Fluorkunststoff beim Einsintern, d.h. in seiner Schmelzphase ab einer bestimmten Dicke der Schicht den Gravitationsgesetzen folgt und vom Grundwerkstoff abfließt. Um dem entgegenzuwirken, ist es erforderlich, die zu beschichtenden Teile beim Verschmelzen der Fluorkunststoffschichten im Ofen zu drehen.

Eine andere Methode, um diesem Abfließen entgegenwirken und auch dickere Schichten aufbringen zu können, sind mechanische Stützen, zudem solcher Beschaffenheit - wie beispielsweise Fasern aus Kohlenstoff-eingebaut worden, daß sie außerdem das elektrostatische Aufbringen auch bei dicken Schichten ermöglichen. Trotz dieser unterstützenden Maßnahmen lassen sich bekannte Beschichtungen lediglich bis zu einer Dicke von maximal 800 bis 1500 um aufbauen. Die begrenzte Beschichtungsdicke der bekannten Beschichtungen hat sich jedoch überall dort als unzureichend herausgestellt, wo mit einer besonders aggressiven Umgebung zu rechnen ist, wie beispielsweise in chemischen Anlagen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem sich auf wirtschaftliche Weise beliebig dicke, permeabilitätsbedingte Einflüsse verhindernde Beschichtungen aufbringen bzw. herstellen lassen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe verfahrensmäßig dadurch gelöst, daß beim Auftragen einer Folgeschicht das Fließvermögen der zuvor aufgetragenen Schicht unterhalb der Abfließgrenze gehalten wird. Das läßt sich beispielsweise durch Variation der Verarbeitungstemperatur erreichen, die während des Aufbringens der Folgeschicht unter der für die jeweils vorangehende Schicht ein gravitationsbedingtes Abfließen bewirkenden Grenze gehalten wird. Es empfiehlt sich, daß jede auf eine Grundschrift aufgebaute Deckschicht aus mindestens zwei Teilschichten besteht und ausgehend von der Grundschrift von Schicht zu Schicht nach außen die Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffes abnimmt und dessen Fließvermögen zunimmt, zumindest aber gleich ist.

Vorzugsweise lassen sich Fluorthermoplaste verarbeiten und vorteilhaft in der Weise auftragen, daß

- a) die Grundschrift zunächst bis zu einer Schichtdicke aufgebaut wird, die unterhalb der Abfließgrenze des Materials bei der Verarbeitungstemperatur der ersten Teilschicht der Deckschicht liegt,
- b) sodann bei einer Verarbeitungstemperatur, bei der die Grund- und die Deckschicht verschmelzen, die erste Teilschicht der Deckschicht bis zu einer zumindest noch geringfügig unterhalb der Abfließgrenze liegenden Schichtdicke aufgebaut wird,

c) sodann zumindest eine weitere Teilschicht der Deckschicht bei einer gegenüber dem Schritt b) niedrigeren Verarbeitungstemperatur aufgebaut wird, die eine ausreichende Filmbildung und ein Verbinden mit der vorher aufgetragenen Schicht sichert und die gravitationsbedingte Abfließgrenze der Gesamtschicht nicht überschreitet.

5 Die Erfindung geht von der durch Beobachtung gewonnene Erkenntnis aus, daß sich durch Pulverbeschichten aufgetragene Kunststoffe, insbesondere Fluorthermoplaste bei gegebener Verarbeitungstemperatur, bei der das Verschmelzen zu einem geschlossenen Beschichtungsfilm erfolgt, nur bis zu einer bestimmten Grenz-Schichtdicke auftragen lassen; bei darüber hinausgehenden Schichtdicken setzt das
10 entsprechend den Gravitationsgesetzen unvermeidliche Abfließen des Materials ein. Diese Grenz-Schichtdicke für ein gegebenes, d.h. bestimmtes Material (mit gegebenem Fließvermögen) bei einer gegebenen, d.h. bestimmten Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes wird im folgenden als gravitationsbedingte Abfließgrenze bezeichnet. Das erfindungsgemäße Verfahren verhindert das für Pulverbeschichtungen nach dem Mehrschichtverfahren bei Erreichen der Grenz-Schichtdicke ansonsten unvermeidliche gravitationsbedingte Abfließen durch folgende Maßnahmen (soweit hier und im folgenden von Teilschichten die Rede ist,
15 so ist darunter zu verstehen, daß die jeweilige Deckschicht und vorzugsweise auch die Grundschicht aus mindestens zwei Teilschichten gebildet wird und diese Teilschichten derselben Grund- oder Deckschicht aus dem gleichen Fluorthermoplasten mit gleichem Schmelzpunkt und/oder Fließvermögen bestehen):

a) Auf ein Bauteil mit mindestens einer hochtemperaturbeständigen Oberfläche, wie beispielsweise aus Keramik, Porzellan oder hochtemperaturbeständigen Kunststoffen oder vorzugsweise aus Metall, wird
20 zunächst die Grundschicht aufgebracht. Dabei wird eine Schichtdicke für die gesamte Grundschicht eingehalten, die noch unterhalb der gravitationsbedingten Abfließgrenze des Materials der Grundschicht liegt.

b)-Nun wird zunächst bei der Verarbeitungstemperatur für die Grundschicht die erste Teilschicht der (ersten) Deckschicht in einer Schichtdicke aufgetragen, daß zusammen mit der bereits vorhandenen Grundschicht die gravitationsbedingte Abfließgrenze des Materials der Grundschicht gerade noch nicht erreicht
25 wird, wobei die Verarbeitungstemperatur ein Verschmelzen der Grundschicht mit der ersten Teilschicht bis zum festen Verbund gewährleistet. Der Fluorthermoplast der (ersten) Deckschicht weist hierbei einen niedrigeren Schmelzpunkt und/oder ein höheres Fließvermögen als das Material der Grundschicht auf.

c) Danach werden bei einer niedrigeren Verarbeitungstemperatur die zweite und gegebenenfalls die
30 weiteren Teilschichten der Deckschicht aufgebracht. Die Verarbeitungstemperatur muß dabei noch so hoch sein, daß ein ausreichender Schmelzfluß zur Filmbildung und zum Verbinden mit den vorher aufgetragenen Schichten gesichert ist; sie muß aber unter Beachtung des geringeren Fließvermögens der Grundschicht so niedrig gehalten werden, daß die Grundschicht die gravitationsbedingte Abfließgrenze auch zusammen mit dem nunmehr aufgetragenen Deckschichtmaterial nicht mehr überschreitet.

d) Die beschriebenen Schritte lassen sich beim Aufbringen einer zweiten, dritten und weiteren Deckschicht entsprechend wiederholen, wobei weitere Deckschichten ebenfalls in mindestens zwei Teilschichten
35 aufgetragen werden.

Der Erfindung liegt somit der Gedanke zugrunde, beim Auftragen der Folgeschicht durch Pulverbeschichten das Fließvermögen, d.h. das Fließverhalten in der Schmelze, der vorangehenden Schicht oder der
40 vorangehenden Schichten jeweils soweit herabzusetzen, daß deren gravitationsbedingtes Abfließen nicht möglich ist. Es lassen sich für die Grundschicht und die Deckschichten folglich Materialien mit so unterschiedlichem Fließvermögen einsetzen, daß ein Abfließen der vorhergehenden Schicht selbst dann nicht eintritt, wenn bei gleicher Verarbeitungstemperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Materialien, der dann für alle Materialien gleich sein könnte, gearbeitet wird.

Vorzugsweise wird vorgeschlagen, daß für die Grundschicht und die Deckschichten solche aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorthermoplaste eingesetzt werden, daß das Material der jeweils oberen Deckschicht einen um mindestens 10°C niedrigeren Schmelzpunkt und ein höheres Fließvermögen gegenüber dem Fluorthermoplasten der jeweils darunter befindlichen Schicht aufweist. In diesem Fall kann die
45 Verarbeitungstemperatur der letzten Teilschicht der jeweils oberen Schicht unter den Schmelzpunkt des Materials der darunter befindlichen Schicht liegen, so daß auch bei relativ geringen Differenzen der Verarbeitungstemperaturen von zum Beispiel wenig mehr als 10°C ein Verschmelzen und eine Filmbildung mit der folgenden Schicht erreicht wird.

Vorzugsweise sollten Materialien (Fluorkunststoffe) eingesetzt werden, deren Schmelzpunkt um 30 bis 150°C, vorzugsweise um 70 bis 150°C differiert; es kann dann nämlich das Fließvermögen der jeweils oberen Schicht höher oder auch annähernd gleich demjenigen der unteren Schicht bei gegebener Verarbeitungstemperatur sein. Damit ist es auch bei Materialien mit annähernd gleichem Fließvermögen
 5 möglich, eine genügend große Differenz in den Verarbeitungstemperaturen zu wählen, so daß der Schmelzpunkt beim Aufbringen der zweiten Teilschicht der jeweils oberen Schicht genügend weit unter dem Schmelzpunkt der darunter befindlichen Schicht liegt und ein Abfließen ausgeschlossen ist.

Um die Haftung der Grundschrift am Metallsubstrat zu verbessern, können neben oder anstelle einer mechanischen Behandlung des Untergrundes, zum Beispiel durch Sandstrahlen, andere Maßnahmen
 10 getroffen werden. So lassen sich vor dem Auftragen der Grundschrift keramische oder metallische Zwischenschichten aufbringen, beispielsweise durch Flammgespritzen oder auf elektrochemischem Wege oder durch Aufstreuen und Sintern von Pulvern. Eine Haftungsverbesserung läßt sich beispielsweise auch durch haftungsfördernde Zwischenschichten aus Chromaten oder Phosphaten, ferner durch Anätzen des Substrats mit Säuren oder auf elektrochemischem Wege erreichen. Schließlich kann auch eine übliche Primer-Schicht
 15 aus einem Fluorthermoplasten, vorzugsweise demjenigen der Grundschrift, und einem Haftvermittler, wie beispielsweise Lithiumpolysilicat oder Chromsäure und/oder Phosphorsäure, aus einer Dispersion auf das Substrat aufgebracht, getrocknet und gegebenenfalls eingebrannt werden, bevor die Grundschrift aufgebaut wird. Weiterhin lassen sich dem Pulverbeschichtungsmaterial alle temperaturbeständigen Pigmente zusetzen. Ferner können auch eine mechanische Verstärkung bewirkende oder die Härte und Abriebfestigkeit
 20 erhöhende Zusätze verwendet, d.h. beigegeben werden, beispielsweise Kohlenstoffasern, Glasfasern oder Glaskugeln.

Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung läßt sich ein zweistufiger Aufbau bis zu einer gegenüber den bekannten Beschichtungen nahezu doppelten Dicke der Beschichtung aufbauen und damit die Legensdauer erheblich verbessern. Zudem lassen sich im Gegensatz zu bekannten aufgeklebten Auskleidungen selbst
 25 komplizierte Gebilde ohne zusätzlichen Aufwand dick beschichten; außerdem ist die Beschichtung auch bei hohen Temperaturen vakuumfest, während sich dem gegenüber der Kleber von Auskleidungen löst.

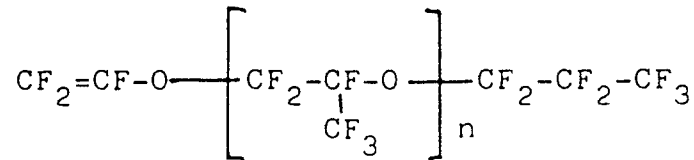
Als Fluorkunststoffe, aus denen sich die benötigten Pulverbeschichtungsmaterialien unterschiedlichen Fließvermögens bei gegebener Verarbeitungstemperatur auswählen lassen, kommen Fluorthermoplaste oder solche Fluorpolymere infrage, die sich überwiegend thermoplastisch verhalten, soweit sie aus der
 30 Schmelze verarbeitbar sind, das heißt, nach üblichen Formgebungsverfahren für Thermoplaste verformt werden können, wie beispielsweise Kalandrieren, Spritzgießen oder Extrudieren, und die auch aus der Schmelze heraus einen geschlossenen Film zu bilden vermögen. Solche aus der Schmelze heraus verarbeitbare Fluorthermoplaste besitzen eine Schmelzviskosität von üblicherweise kleiner als $1 \cdot 10^6$ Pa s und unterscheiden sich darin vom Polytetrafluorethylen und seinen modifizierten Varianten, das eine so
 35 hohe Schmelzviskosität besitzt, daß eine Verarbeitung aus der Schmelze nicht möglich ist.

Aus der Schmelze verarbeitbare Fluorthermoplaste können zum Beispiel Homopolymere sein, wie beispielsweise Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid oder vorzugsweise Polychlorotrifluorethylen. Ebenso können die für die Pulverbeschichtung erforderlichen Materialien Copolymere sein, vor allem solche, die neben TFE oder CTFE noch mindestens ein weiteres ethylenisch ungesättigtes Monomeres in ausreichender
 40 Menge enthalten, um die Verarbeitbarkeit aus der Schmelze zu gewährleisten. Solche Copolymere sind ausgewählt aus folgenden Gruppen (im folgenden werden als Abkürzungen gebraucht TFE = Tetrafluorethylen, CTFE = Chlortrifluorethylen, HFP = Hexafluorpropylen, PAVE = Perfluoralkylvinylether, E = Ethylen, VDF = Vinylidenfluorid):

Copolymere des TFE mit

- 45 -a) HFP oder höheren Perfluorolefinen der Formel $CF_3=CF-Rf_1$ worin Rf_1 ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette ist;
 -b) PAVE der Formel $CF_2=CF-O-Rf_2$, worin Rf_2 ein perfluorierter Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette ist, bevorzugt mit Perfluorpropylvinylether;
 -c) HFP und PAVE, insbesondere HFP und Perfluorpropylvinylether (PPVE);
 50 -d) Ethylen, wobei solche Copolymere des Typs TFE/E vorzugsweise noch mindestens ein weiteres, häufig auch zwei weitere ethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten können, die insbesondere aus den folgenden Gruppen ausgewählt sind:
 d₁) perfluorierte Olefine der Formel $CF_2=CF-Rf_1$, worin Rf_1 ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise mit 1 bis 5 C-Atomen ist; bevorzugt ist vor allem HFP;
 55 d₂) PAVE der Formel $CF_2=CF-O-Rf_2$, worin Rf_2 ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist; insbesondere PPVE;
 d₃) perfluorierte Vinylether der Formel

5



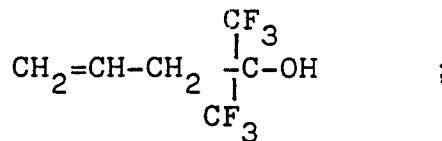
worin $n = 1$ bis 4 , vorzugsweise 1 oder 2 ist;

d₄) perfluoralkylsubstituierte Vinylverbindungen der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}_3$, worin Rf_3 ein Perfluoralkylrest mit 2 bis 10 , vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ist;

d₅) fluorhaltige Olefine der Formel $\text{CH}_2=\text{CRf}_4-\text{Rf}_3$, worin $\text{Rf}_4 = \text{F}$ oder CF_3 , und Rf_3 ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen ist;

d₆) 1,1,1-Trifluor-2-(trifluormethyl)-4-penten-2-ol

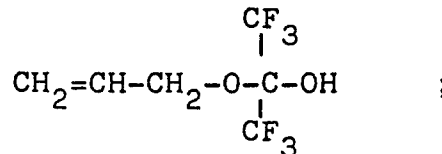
15



20

d₇) Allyl-1-hydroxy-hexafluorisopropylether

25



30

d₈) Vinylester der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$, worin R ein Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise ein Methylrest ist;

d₉) α -Olefine mit 3 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Isobutylen;

d₁₀) Acrylsäureester und Methacrylsäureester, vorzugsweise deren Methyl-bis Butylester;

d₁₁) VDF

und

d₁₂) CTFE.

40 Solche Terpolymere und Quaterpolymere, wie sie durch die Einverleibung von weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Copolymere vom Typ TFE/E gebildet werden, bestehen üblicherweise aus 55 bis 40 Mol-% TFE, 60 bis 40 Mol-% E und $0,5$ bis 10 Mol-% des Anteils an dem dritten und gegebenenfalls dem vierten Monomeren;

45 -e) VDF, wobei solche Copolymere vorzugsweise außer TFE und VDF noch mindestens ein weiteres ethylenisch ungesättigtes, vorzugsweise fluorhaltiges Comonomeres enthalten; insbesondere kommen dafür HFP oder PAVE in Betracht, gegebenenfalls auch Kombinationen von beiden; in diesen Copolymeren ist das TFE in Anteilen von 50 bis 80 , im Falle der Ter- und Quaterpolymeren von 50 bis 65 Mol-%, das VDF in Anteilen von mehr als 20 Mol-% enthalten; eine bevorzugte Kombination ist TFE/VDF/HFP;

-f) Chlortrifluorethylen, wobei sowohl TFE als auch CTFE der überwiegende Bestandteil sein kann.

50 Copolymere des CTFE mit

-g) ethylenisch ungesättigten, fluorhaltigen Monomeren wie insbesondere HFP, TFE und VDF, vorzugsweise Terpolymere mit zwei von diesen Comonomeren;

55 -h) Ethylen, wobei solche Copolymere vorzugsweise mindestens ein weiteres, häufig auch zwei ethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten können, die aus den gleichen Gruppen ausgewählt werden können, wie dies oben bei den unter d) genannten Copolymeren vom Typ TFE/E ausgeführt ist.

Bezüglich der Herstellung von Copolymeren der obengenannten Art wird beispielsweise auf die folgenden US-Patentschriften verwiesen:

2 946 763, 3 132 123, 3 132 124, 4 029 868, 4 262 101, 3 624 250, 3 859 262, 3 817 951, 3 960 825, 3 847 881, 4 123 602, 2 468 054, 3 235 537, 2 513 312, 2 662 072, 3 053 818, 2 738 343, 2 752 332; ferner auf die europäischen Patentschriften 2 809 und 50 437 und die belgische Patentschrift 844 965.

Aus diesen für das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell geeigneten, aus der Schmelze verarbeitbaren Fluorthermoplasten lassen sich auch in großer Zahl geeignete Paare für das Aufbringen als Grund- und Deckschicht mit einem bei gegebener Verarbeitungstemperatur geringerem und höherem Fließvermögen bzw. mit einem höheren und einem niedrigeren Schmelzpunkt auswählen. Dabei kann es sich um Fluorthermoplaste handeln, die aus Comonomeren unterschiedlicher Art zusammengesetzt sind, wobei - ohne darauf beschränkt zu sein - zum Beispiel folgende Paare die Grund- und Deckschicht bilden können:

	Grundschrift:	Deckschicht:
15	Homo- oder Copolymere (aus)	Homo- oder Copolymere (aus)
	<u>TFE/PPVE</u>	<u>TFE/HFP</u>
	<u>TFE/PPVE/HFP</u> -----	<u>TFE/HFP</u> -----
20	TFE/PPVE oder	TFE/E- (Ter- oder Quaterpolymere) oder CTF/E (Ter- oder Quaterpolymere)
	TFE/PPVE/HFP oder	
25	TFE/HFP	
	<u>TFE/PPVE</u> oder	
	TFE/PPVE/HFP oder	PVDF oder VDF-Copolymere, vorzugsweise TFE/VDF/HFP.
30	TFE/HFP oder	
	PCTFE oder	
35	TFE/E; CTFE/E (Ter-oder Quaterpolymere)	

Auch Systeme mit Grundschrift und zwei unterschiedlichen Deckschichten können in dieser Weise aufgebaut werden, wie folgende Beispiele zeigen:

40

45

50

55

Grundschrift; Polymeres (aus)	1. Deckschicht Polymeres (aus)	2. Deckschicht Polymeres (aus)
5 TFE/PPVE oder 10 TFE/PPVE/HFP	TFE/HFP	PVDF oder VDF-Copolymere (vor- zugsweise TFE/VDF/ HFP) oder 15 TFE/E bzw. CTFE/E (Ter- oder Quater- Polymere)
20 TFE/HFP	TFE/E oder CTFE/E	PCTFE

Dabei sollte zwischen Fluorthermoplasten der einzelnen Schichten vorzugsweise eine Schmelzpunktdifferenz von mindestens 30°C bestehen, das heißt, die jeweils näher am Substrat (zu beschichtende Oberfläche) befindliche Schicht weist einen um mindestens 30°C höheren Schmelzpunkt als die darüber angebrachte Schicht auf.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet - da in den einzelnen Schichten untereinander besonders gut verträglich und verbindbar - sind solche Fluorthermoplaste, die die gleichen Comonomeren-Einheiten aufweisen, jedoch in unterschiedlichen molaren Anteilen, wodurch ebenfalls ein unterschiedlicher Schmelzpunkt bzw. ein unterschiedliches Fließvermögen eingestellt wird. Insbesondere sind dies Ter- und Quaterpolymere vom Typ TFE/E oder CTFE/E mit Gehalten von 20 bis 60 Mol-% an TFE oder CTFE sowie 40 bis 60 Mol-% an E, in denen der Anteil des dritten (oder gegebenenfalls des dritten und vierten) Comonomeren in einem Bereich von 0,5 bis 30 Mol-% variiert werden kann. Solche dritte (und gegebenenfalls vierte) Comonomere sind vorzugsweise HFP, PPVE, fluorierte Olefine der obengenannten Formel $\text{CH}_2=\text{CH-Rf}_3$ sowie 3,3,3-Trifluor-2-trifluormethylpropylen. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Terpolymere erhalten, die die qualitative Zusammensetzung TFE/E/HFP besitzen, jedoch durch Veränderung des HFP-Gehalts Schmelzpunkte von beispielsweise 200°C, 240°C und 270°C aufweisen; diese Materialien lassen sich beim erfindungsgemäßen Herstellen von Zweischicht- oder Dreischicht-Systemen durch Pulverbeschichten kombinieren, wobei auf die vorausgehende Schicht jeweils ein Copolymer mit niedrigerem Schmelzpunkt aufgebracht wird.

Derartige Kombinationen von Ter- und Quaterpolymeren des Typs TFE/E und CTFE/E mit unterschiedlichen Gehalten an Dritt- und gegebenenfalls Viert-Comonomeren stellen eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

Es ist auf dem Gebiet der Fluorthermoplasten auch bekannt, Copolymere mit sonst gleicher Zusammensetzung, aber mit sehr unterschiedlichem Molekulargewicht herzustellen, wobei solche Copolymere zwar einen gleichen oder etwa gleichen Schmelzpunkt besitzen können, das höhere Molekulargewicht jedoch ein geringeres, das niedrigere Molekulargewicht ein höheres Fließvermögen bei gegebener Verarbeitungstemperatur oberhalb des Schmelzpunktes bedingt. Die Einstellung unterschiedlicher Molekulargewichte erfolgt durch den bekannten Einsatz von molekulargewichtsregelnden Kettenübertragungsmitteln bei der Copolymerisation. Dabei bewirkt eine höhere Konzentration oder eine höhere Aktivität des Kettenübertragungsmittels eine zunehmende Absenkung des Molekulargewichts. So können prinzipiell auch Fluorthermoplasten von gleicher Zusammensetzung und von gleichem Schmelzpunkt, jedoch von unterschiedlichem Molekulargewicht und Fließvermögen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, wobei die jeweils näher am Substrat befindliche Schicht das höhere Molekulargewicht und somit das geringere Fließvermögen aufweist. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Fluorthermoplaste gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Molekulargewichts ausgewählt, wobei, ausgehend von der Grundschrift, in Richtung der obersten Deckschicht jedes Material einen um mindestens 10°C niedrigeren Schmelzpunkt und ein niedrigeres Molekulargewicht aufweist.

Eine aus zwei jeweils stufenweise aufgebauten Schichten bestehende Beschichtung läßt sich vorzugsweise wie folgt aufbringen:

- a) Vorbehandeln der hochtemperaturbeständigen Oberfläche;
- b) Aufbringen der ersten Teilschicht der Grundschrift auf die heiße Oberfläche;
- 5 c) Sintern der ersten Teilschicht bei der Einbrenntemperatur des für die Grundschrift ausgewählten Fluorthermoplasten;
- d) gegebenenfalls stufenweises Aufbringen der weiteren Teilschichten der Grundschrift, wobei die Teilschichten jeweils auf die heiße Oberfläche der vorherigen Teilschicht aufgetragen und nach dem Auftragen jeder Teilschicht bei der Einbrenntemperatur des für die Grundschrift ausgewählten Fluorthermoplasten gesintert werden;
- 10 e) Aufbringen der ersten Teilschicht der Deckschrift, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Grundschrift besitzt, auf die verschmolzene Grundschrift und Sintern mit einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Grundschrift;
- f) stufenweises Aufbringen der weiteren Teilschichten der Deckschrift, wobei die Teilschichten
15 jeweils auf die heiße Oberfläche der vorherigen Teilschicht aufgetragen und nach dem Auftragen jeder Teilschicht bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Grundschrift gesintert werden.

Die vorstehenden Verfahrensschritte a) bis f) werden nachfolgend für ein zu beschichtendes metallisches Bauteil, z.B. ein Blech, ein Verbindungselement wie ein Bolzen oder eine Schraube, näher beschrieben, wobei unter Vorbehandeln gemäß a) insbesondere das Ausglühen, danach folgend das Sandstrahlen oder Flammgespritzen und das anschließende Vorheizen des metallischen Teils verstanden wird.

Durch das Ausglühen bei einer Temperatur von ca. 400°C wird die Metalloberfläche völlig fettfrei gemacht; die zu beschichtenden metallischen Werkstoffe werden danach nur noch mit Baumwollhandschuhen angefaßt. Das Sandstrahlen kann mit einem Korund erfolgen, wobei das Strahlmittel rein sein sollte; alternativ kann die Oberfläche flammgespritzt werden. Die Oberfläche des Grundwerkstoffes läßt sich
25 durch Bearbeiten mit Schliefpapier verbessern, da hierbei etwa vorhandene Materialspitzen abgeschliffen werden. Das Vorheizen des Werkstückes unterstützt das innige Verbinden des Werkstückes mit der gemäß b) auf das heiße Werkstück aufgetragenen ersten Teilschicht der Grundschrift. Das Beschichtungsmaterial läßt sich beispielsweise elektrostatisch mit einer Pulverpistole oder durch Aufschmelzen auftragen. Das Sintern der ersten Teilschicht gemäß c) sollte sich über ca. 45 Minuten erstrecken. Beim stufenweisen
30 Aufbringen der weiteren Teilschichten der Grundschrift gemäß d), wobei die Dicke einer jeden Teilschicht der durch die Anzahl der Stufen geteilten Gesamtdicke entsprechen kann, wird bis zur endgültigen Schichtdicke nach jeder Teilschicht für die Dauer von ca. 45 Minuten gesintert. Danach wird gemäß e) die erste Teilschicht der einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzenden Deckschrift auf die Grundschrift aufgebracht und bei einer oberhalb der Schmelztemperatur der Grundschrift liegenden Temperatur mit der
35 Grundschrift verschmolzen. Das stufenweise Aufbringen der Deckschrift gemäß f) entspricht den unter d) geschilderten Schritten für das Aufbringen der Grundschrift, allerdings mit dem Unterschied, daß die Teilschichten der Deckschrift mit einer unterhalb der Schmelztemperatur der Grundschrift liegenden Temperatur verschmolzen werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines schematisch und vergrößert dargestellten, im Rahmen
40 der Erfindung bevorzugten Aufbaus einer Beschichtung für ein metallisches Bauteil des näheren erläutert. Die durch Ausglühen völlig fettfreie und auf eine Rautiefe von 5 bis 10 µm durch Sandstrahlen gebrachte Oberfläche eines Grundwerkstoffes 1 ist durch eine Beschichtung 2 geschützt, die aus einer Grundschrift 3 und einer darauf befindlichen Deckschrift 4 besteht. Sowohl die Grund- als auch die Deckschrift 3, 4 ist in
45 mehreren Teilschichten aufgetragen worden, wobei im dargestellten Beispiel für die Grundschrift ein Copolymeres verwendet wird, das aus Tetrafluorethylen, Ethylen und Hexafluorpropylen besteht und einen Schmelzpunkt von 267°C aufweist; für die Deckschrift wird ein Copolymer verwendet, das ebenfalls aus Tetrafluorethylen, Ethylen und Hexafluorpropylen besteht, aber einen Schmelzpunkt von 200°C besitzt.

Im dargestellten Beispiel setzt sich die Grundschrift 3 aus drei Teilschichten 5 bis 7 und die Deckschrift 4 aus vier Teilschichten 8 bis 11 zusammen. Ausgehend von einer maximal möglichen Dicke für die
50 Grund- und die Deckschrift 3, 4 von jeweils 1000 µm, beträgt die Dicke der dreistufigen Grundschrift 3 insgesamt 750 µm, d.h., jede Teilschicht 5 bis 7 ist 250 µm dick, während sich hingegen die Deckschrift 4 mit einer Dicke von 1000 µm aus vier Teilschichten 8 bis 11 von jeweils 250 µm zusammensetzt. Der Verlust einer möglichen vierten Teilschicht der Grundschrift 3 ist hingenommen worden, um die Gesamtdicke der Beschichtung 2 gegenüber bekannten Beschichtungen dadurch nahezu zu verdoppeln, indem
55 anstelle einer vierten Teilschicht der Grundschrift 3 bereits die erste Teilschicht 8 der Deckschrift 4 aus einem Material mit einem gegenüber der Grundschrift 3 niedrigeren Schmelzpunkt und zunehmenden, zumindest annähernd gleichen Fließvermögen tritt. Es läßt sich dann nämlich das ansonsten im Anschluß

an eine vierte Teilschicht der Grundsicht 3 unvermeidliche gravitationsbedingte Abfließen des Beschichtungsmaterials verhindern, weil beim Verschmelzen der Teilschichten 9 bis 11 mit einer unterhalb der Schmelztemperatur der Grundsicht 3 liegenden Temperatur gearbeitet und damit ein Schmelzfluß der Grundsicht 3 verhindert wird.

5

Ansprüche

1. Verfahren zum Kunststoffbeschichten, insbesondere Pulverbeschichten, dadurch gekennzeichnet, daß beim Auftragen einer Folgeschicht das Fließvermögen der zuvor aufgetragenen Schicht unterhalb der Abfließgrenze gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede auf eine Grundsicht aufgebaute Deckschicht aus mindestens zwei Teilschichten besteht und ausgehend von der Grundsicht von Schicht zu Schicht nach außen die Schmelztemperatur des Schichtwerkstoffes abnimmt und dessen Fließvermögen zunimmt, zumindest aber gleich ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Fluorthermoplaste verarbeitet werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 a) die Grundsicht zunächst bis zu einer Schichtdicke aufgebaut wird, die unterhalb der Abfließgrenze des Materials bei der Verarbeitungstemperatur der ersten Teilschicht der Deckschicht liegt,
 b) sodann bei einer Verarbeitungstemperatur, bei der die Grund- und die Deckschicht verschmelzen, die erste Teilschicht der Deckschicht bis zu einer zumindest noch geringfügig unterhalb der Abfließgrenze liegenden Schichtdicke aufgebaut wird,
 c) sodann zumindest eine weitere Teilschicht der Deckschicht bei einer gegenüber dem Schritt b) niedrigeren Verarbeitungstemperatur aufgebaut wird, die eine ausreichende Filmbildung und ein Verbinden mit der vorher aufgetragenen Schicht sichert und die gravitationsbedingte Abfließgrenze der Gesamtschicht nicht überschreitet.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der jeweils oberen Deckschicht einen um mindestens 10°C niedrigeren Schmelzpunkt und ein höheres Fließvermögen gegenüber dem Fluorthermoplasten der jeweils darunter befindlichen Schicht aufweist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der jeweils oberen Schicht einen um mindestens 30°C niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber der jeweils darunter befindlichen Schicht aufweist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material von Grund- und Deckschicht ein aus der Schmelze verarbeitbares Copolymeres des Tetrafluorethylens mit mindestens einem weiteren mit Tetrafluorethylen copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Grund- und für die Deckschichten solche aus der Schmelze verarbeitbare Copolymere des Tetrafluorethylens eingesetzt werden, die von Schicht zu Schicht unterschiedliche Comonomere aufweisen.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Grund- und für die Deckschichten aus der Schmelze verarbeitbare Copolymere des Tetrafluorethylens mit Ethylen und mindestens einem weiteren damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden, wobei das Material der jeweils oberen Schicht bei gegebener Verarbeitungstemperatur ein höheres Fließvermögen als das der jeweils darunter befindlichen Schicht aufweist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die Grund- und für die Deckschichten aus der Schmelze verarbeitbare Copolymere des Tetrafluorethylens mit Ethylen und mindestens einem weiteren damit copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden, wobei das Material der jeweils oberen Schicht einen niedrigeren Schmelzpunkt als das der jeweils darunter befindlichen Schicht aufweist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, zum Beschichten von metallischen Oberflächen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) Vorbehandeln der zu beschichtenden Oberfläche;
 b) Aufbringen der ersten Teilschicht der Grundsicht auf die heiße Oberfläche;
 c) Sintern der ersten Teilschicht bei der Einbrenntemperatur des für die Grundsicht ausgewählten Fluorthermoplasten;

d) gegebenenfalls stufenweises Aufbringen weiterer Teilschichten der Grundsicht, wobei die Teilschichten jeweils auf die heiße Oberfläche der vorherigen Teilschicht aufgetragen und nach dem Auftragen jeder Teilschicht bei der Einbrenntemperatur des für die Grundsicht ausgewählten Fluorthermoplasten gesintert werden;

5 e) Aufbringen der ersten Teilschicht der Decksicht, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Grundsicht besitzt, auf die verschmolzene Grundsicht und Sintern bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Grundsicht;

f) stufenweises Aufbringen der weiteren Teilschichten der Decksicht, wobei die Teilschichten jeweils auf die heiße Oberfläche der vorherigen Teilschicht aufgetragen und nach dem Auftragen jeder Teilschicht bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Grundsicht gesintert werden.

10 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundsicht mit haftungsfördernden Zusätzen aufgebracht wird.

13. Beschichtung, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils untere Schicht aus einem aus der Schmelze verarbeitbaren Kunststoff, insbesondere Fluorthermoplasten, mit einem gegenüber einem aus der Schmelze verarbeitbaren Kunststoff, insbesondere Fluorthermoplasten, der jeweils darüber angebrachten Schicht höheren Schmelzpunkt besteht.

20

25

30

35

40

45

50

55

