



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 152 841 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.06.2002 Patentblatt 2002/25

(21) Anmeldenummer: **99962155.0**

(22) Anmeldetag: **24.11.1999**

(51) Int Cl.7: **B05D 3/06**, B05D 3/02

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/09064

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/35598 (22.06.2000 Gazette 2000/25)

(54) **VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG**

METHOD FOR MULTI-LAYER VARNISHING

PROCEDE POUR L'APPLICATION D'UNE PEINTURE A PLUSIEURS COUCHES

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

(30) Priorität: **16.12.1998 DE 19857941**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.11.2001 Patentblatt 2001/46

(73) Patentinhaber: **E.I. DU PONT DE NEMOURS &
COMPANY INCORPORATED
Wilmington, Delaware 19898 (US)**

(72) Erfinder:
• **LÖFFLER, Helmut
D-50321 Brühl (DE)**

- **MAAG, Karin
D-79594 Inzlingen (DE)**
- **FEYRER, Wolfgang
D-50997 Köln (DE)**
- **KIMPEL, Christine
D-58332 Schwelm (DE)**
- **ZEYEN, Jens
D-42117 Wuppertal (DE)**

(74) Vertreter: **Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos
Patentanwälte,
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 421 558 DE-A- 19 533 858

EP 1 152 841 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Substraten unter Verwendung strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel. Das Verfahren kann vorteilhaft Anwendung finden in der Fahrzeug- und Industrielackierung, bevorzugt in der Fahrzeugreparaturlackierung.

[0002] Die UV-Technologie bei der Beschichtung und Härtung ist insbesondere in der Holzbeschichtungsindustrie seit längerem Stand der Technik. Aber auch in anderen Anwendungsgebieten, so auch in der Fahrzeuglackierung, ist es bekannt geworden, mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen. Man nutzt auch hier die Vorteile strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel, wie z.B. die sehr kurzen Härtungszeiten, die geringe Lösemittelemission der Beschichtungsmittel sowie die sehr gute Härte der daraus erhaltenen Beschichtungen.

[0003] Neben geeigneten strahlungshärtbaren Bindemitteln und Photoinitiatoren sind auch verschiedene Arten von Strahlungsquellen bekannt worden.

[0004] So beschreibt beispielsweise die DE-A- 196 35 447 ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Reparaturlackierung, wobei als Klarlack oder pigmentierter Decklack ein Beschichtungsmittel appliziert wird, das ausschließlich durch UV-Strahlung radikalisch polymerisierbare Bindemittel enthält. Die UV-Bestrahlung des applizierten Beschichtungsmittels erfolgt mit UV-Blitzlampen.

[0005] Die EP-A-0 540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Kraftfahrzeugserienlackierung durch Auftrag einer Klarlackschicht auf eine getrocknete bzw. gehärtete Basislackschicht, wobei das Klarlackbeschichtungsmittel durch radikalische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält und die Härtung der Klarlackschicht mittels UV- Strahlung durchgeführt wird. Der Auftrag des Klarlackes erfolgt bei Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Ausschuß von Licht.

[0006] Es sind auch mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel beschrieben worden, welche Bindemittel enthalten, die mittels energiereicher Strahlung und zusätzlich über einen weiteren Vernetzungsmechanismus aushärten können.

[0007] Zum Beispiel werden in der DE-A-28 09 715 mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel genannt, die auf einer NCO- und acryloylfunktionellen Urethanverbindung, hergestellt aus einem Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und einem Polyisocyanat, und auf einer polyfunktionellen Hydroxylverbindung basieren.

[0008] Die EP-A-0 000 407 beschreibt mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung und eines Polyisocyanates. In einem ersten Härtungsschritt erfolgt die Bestrahlung mit UV-Licht und einem zweiten Härtungsschritt erfolgt die Endhärtung bei Temperaturen von 130 bis 200°C.

[0009] In der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 198 18 735 werden mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel vorgeschlagen, die als Bindemittel Verbindungen A) mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und weiteren im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sowie Verbindungen B) mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und weiteren im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen, wobei letztere reaktiv sein sollen gegenüber den zusätzlichen reaktiven Gruppen der Verbindungen A). Zur vollständigen Aushärtung können die erhaltenen Beschichtungen nach der UV-Bestrahlung höheren Temperaturen von z.B. 30 bis 120°C ausgesetzt werden.

[0010] Mit den vorstehend genannten Verfahren zur mehrschichtigen Fahrzeuglackierung unter Verwendung mittels energiereicher Strahlung härtbarer Bindemittel werden jedoch Beschichtungen erhalten, die in verschiedener Hinsicht noch verbesserungsbedürftig sind. Die Beschichtungen zeigen noch Schwächen bezüglich Bewitterungs- und Chemikalienbeständigkeit und weisen eine unbefriedigende Schleifbarkeit auf. Des Weiteren kommt es bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmitteln durch den Härtungsprozeß zu einem Volumenschwund der aufgetragenen Beschichtung, was zu Spannungen und Rißbildung im Film führt. Enthaftungserscheinungen zum Untergrund können die Folge sein. Das Problem der Rißbildung und mangelnden Zwischenschichthaftung ist noch nicht zufriedenstellend gelöst worden.

[0011] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur mehrschichtigen Fahrzeuglackierung, insbesondere zur mehrschichtigen Fahrzeugreparaturlackierung, unter Verwendung zumindest teilweise strahlungshärtbarer Beschichtungsmittel bereitzustellen, mit welchem Beschichtungen erhalten werden, die frei sind von Rißbildungen und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Die erhaltenen Beschichtungen sollen eine sehr gute Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit sowie eine gute Schleifbarkeit aufweisen. Sie sollen auch bei hoher Vernetzungsdichte eine ausreichende Flexibilität zeigen. Die Beschichtungen sollen außerdem ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch das einen Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer oder mehrerer Füllerschichten und/oder weiterer Schichten, bei denen es sich beispielsweise um übliche Zwischenschichten handeln kann, auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, und anschließenden Auftrag einer Decklackschicht aus einem Basislack/Klarlack-Aufbau oder aus einem pigmentierten Einschichtdecklack, wobei mindestens eine der Schichten des Mehrschichtaufbaus aus einem mittels energiereicher Strahlung

zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erstellt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit Infrarot-Strahlung (IR-Strahlung) und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt Ultraviolett-Strahlung (W-Strahlung) erfolgt, wobei die Bestrahlung mit IR-Strahlung die anschließende Bestrahlung mit energiereicher Strahlung zumindest teilweise überlappen kann.

[0013] Als energiereiche Strahlung kann insbesondere UV-Strahlung, aber auch beispielsweise Elektronenstrahlung eingesetzt werden.

[0014] Bevorzugt wird nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) eine Ablüftphase gewährt. Es kann sich beispielsweise um ein Ablüften von 5 bis 15 Minuten, bevorzugt 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur handeln. Erst anschließend erfolgt die Bestrahlung mit IR-Strahlung.

[0015] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise aushärtbaren Beschichtungsmittel können wässrig, mit Lösemitteln verdünnt oder frei von Lösemitteln und Wasser sein. Es kann sich um mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung, vollständig oder nur teilweise aushärtbare Beschichtungsmittel handeln: Bei mittels energiereicher Strahlung aushärtbaren Beschichtungsmitteln handelt es sich insbesondere um dem Fachmann bekannte kationisch und/oder radikalisch härtende Beschichtungsmittel. Bevorzugt sind radikalisch härtende Beschichtungsmittel. Bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf diese Beschichtungsmittel entstehen im Beschichtungsmittel Radikale, die eine Vernetzung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen auslösen.

[0016] Die bevorzugt einsetzbaren radikalisch härtenden Beschichtungsmittel enthalten übliche Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen, insbesondere in Form von (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen. Die Prepolymere können in Kombination mit üblichen Reaktiwärldünnern, d.h. reaktiven flüssigen Monomeren, vorliegen.

[0017] Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere, Epoxidharz (meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate mit zahlenmittleren Molekularmassen (M_n) bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und mit durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen pro Molekül. Unter (Meth)acryl ist hier Acryl und/oder Methacryl zu verstehen.

[0018] Werden Reaktiwärldünnern verwendet, so werden sie beispielsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktiwärldünnern, eingesetzt. Es handelt sich um niedermolekulare definierte Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktiwärldünnern sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbestern, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylhamstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Die Reaktiwärldünnern können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktiwärldünnern Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandiol-di(meth)acrylat eingesetzt.

[0019] Die radikalisch härtenden Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktiwärldünnern und Photoinitiatoren. Geeignet sind die üblichen Photoinitiatoren, wie beispielsweise Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

[0020] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel enthalten bevorzugt neben dem mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittelsystem ein oder mehrere weitere Bindemittel. Bei den weiteren Bindemitteln, die zusätzlich vorliegen können, handelt es sich bevorzugt um übliche mittels Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbare Bindemittelsysteme. Es kann sich aber auch um übliche physikalisch trocknende Bindemittelsysteme oder um Kombinationen beider genannten Bindemittelsysteme handeln. Es ist auch möglich, daß das an sich mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittelsystem zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen zur Vernetzung durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen fähige Gruppen aufweist.

[0021] Bei den Additions- und/oder Kondensationsreaktionen im vorstehend genannten Sinne handelt es sich um dem Fachmann bekannte lackchemische Vernetzungsreaktionen wie beispielsweise die ringöffnende Addition einer Epoxidgruppe an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Ester- und einer Hydroxylgruppe, die Addition einer Hydroxylgruppe an eine Isocyanatgruppe unter Bildung einer Urethangruppe, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe unter Ausbildung einer Urethangruppe und Abspaltung des Blockierungsmittels, die Re-

aktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe unter Wasserabspaltung, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Estergruppe unter Abspaltung des Veresterungsalkohols, die Umurethanisierungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbamatgruppe unter Alkoholabspaltung, die Reaktion einer Carbamatgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols.

[0022] Bevorzugt sind im Bindemittelsystem funktionelle Gruppen enthalten, die eine Vernetzung bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei 20 bis 80 °C ermöglichen. Besonders bevorzugt kann es sich um Hydroxyl- und Isocyanatgruppen handeln. Die funktionellen Gruppen, insbesondere die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen können dabei jeweils im mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel und/oder in einem separaten Bindemittel vorliegen.

[0023] Bevorzugt können im Klarlack, Basislack oder Einschichtdecklack Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und/oder (meth)acryloylfunktionelle Poly(meth)acrylate und im Füller oder weiteren Schichten, wie Zwischenschichten, bevorzugt Epoxid(meth)acrylate eingesetzt werden. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die vorstehend genannten (meth)acryloylfunktionellen Bindemittel mit Bindemitteln kombiniert werden, die auf einem Vernetzungsmechanismus zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen basieren. Die Hydroxyl- und/oder Isocyanatgruppen können dabei auch in dem oder den (meth)acryloylfunktionellen Bindemittel(n) vorhanden sein. Es ist nur zu beachten, daß die jeweiligen Komponenten mit Hydroxylgruppen und die jeweiligen Komponenten mit Isocyanatgruppen getrennt gelagert werden müssen und erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden dürfen. Besonders bevorzugt und vorteilhaft einzusetzen sind Bindemittelsysteme, die (meth)acryloyl- und OH-funktionelle Komponenten und Polyisocyanate enthalten, wobei die (Meth)acryloyl- und OH-Gruppen in einer und/oder verschiedenen Bindemittelkomponenten enthalten sein können, und auch Bindemittelsysteme, enthaltend A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten und B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv ist gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A). Gegebenenfalls können im letzteren Fall noch eine oder mehrere monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe enthalten sein.

[0024] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel können zusätzliche, für die Lackformulierung übliche Komponenten enthalten. Sie können z.B. lackübliche Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, Antikratermittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler, rheologiebeeinflussende Additive, Verdicker, Lichtschutzmittel und Emulgatoren. Die Additive werden in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

[0025] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Beschichtungsmittel können Anteile an organischen Lösemitteln und/oder Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z.B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, Ester, wie z.B. Butylacetat und Amylacetat, N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.

[0026] Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Beschichtungsmittel können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farb- und/oder effektgebenden Pigmente und Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für Effektpigmente sind: Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum. In den Beschichtungsmitteln können vorteilhafterweise neben den üblichen Additiven spezielle gecoatete Füllstoffe zur Erhöhung der Kratzfestigkeit enthalten sein. Als Füllstoffe kommen hier z.B. micronisiertes Aluminiumoxid oder micronisierte Siliciumoxide in Frage. Diese Füllstoffe sind mit Verbindungen gecoatet, die W-härtbare Gruppen enthalten, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, und werden somit bei der Strahlenhärtung des Beschichtungsmittels mit einbezogen. Derartige besonders für Klarlacke geeignete transparente Füllstoffe sind als Handelsprodukte, z.B. unter dem Namen AKTISIL®, erhältlich.

[0027] Die generelle Zusammensetzung der einsetzbaren Beschichtungsmittel, beispielsweise die Art der Pigmentierung, richtet sich danach, welche Schicht des Mehrschichtaufbaus mit dem jeweiligen Beschichtungsmittel erstellt werden soll, d. h. ob es sich beispielsweise um einen Klarlack, einen Basislack oder einen Füller oder eine weitere übliche Zwischenschicht handelt.

[0028] Der Auftrag der Beschichtungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren kann auf verschiedene Substrate erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Applikation im Mehrschichtaufbau erfolgt nach üblichen Verfahren, bevorzugt mittels Spritzauftrag. Die Substrate können vorbeschichtet, beispielsweise mit einer üblichen Grundierungsschicht versehen sein.

[0029] Nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erfolgt die Bestrahlung mit IR-Strahlung. Es können dem Fachmann bekannte und für die Lacktrocknung übliche IR-Strahler eingesetzt werden. Der IR-Strahler wird vor der zu bestrahlenden Substratoberfläche, beispielsweise in einem Abstand von 20 bis 70 cm, positioniert. Die Bestrahlungsdauer mit IR-Strahlung kann beispielsweise 1 bis 20 min betragen. In Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer und Leistung der Strahlungsquelle können dabei an der Substratoberfläche Temperaturen von beispielsweise 40 bis 200°C erreicht werden. Günstigerweise sollten die Einstellungen so vorgenommen werden, daß Temperaturen von beispielsweise von 40 bis 100°C an der Substratoberfläche erreicht werden. Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn nach der Applikation nicht direkt mit IR-Strahlung bestrahlt wird, sondern sich eine Ablüftphase anschließt. Es kann sich beispielsweise um ein Ablüften von 5 bis 15 Minuten, bevorzugt 5 bis 10 Minuten bei Raumtemperatur handeln.

[0030] Wenn mittels der IR-Bestrahlung die gewünschte Temperatur der Substratoberfläche erreicht bzw. die vorgesehene Bestrahlungsdauer abgelaufen ist, kann die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt mit W-Strahlung erfolgen.

[0031] Die Härtung der zumindest teilweise mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung härtbaren Beschichtung kann bevorzugt mit UV-Strahlungsquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm erfolgen.

[0032] Beispiele für einsetzbare UV-Strahlungsquellen sind z.B. Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und -niederdruckstrahler. Die Lampenlänge kann variieren. Gebräuchlich sind beispielsweise Lampen zwischen 5 und 200 cm Lampenlänge. In Abhängigkeit vom speziellen Anwendungsfall und von der benötigten Strahlungsenergie können Lampen- und Reflektorgeometrie in üblicher Weise aufeinander abgestimmt sein. Die jeweilige Lampenleistung kann beispielsweise zwischen 20 und 250 W/cm (Watt pro cm Lampenlänge) variieren. Bevorzugt werden Lampen mit Leistungen zwischen 80 und 120 W/cm eingesetzt. Gegebenenfalls können die Quecksilberlampen durch Einbringen von Metallhalogeniden auch dotiert sein. Beispiele dotierter Strahler sind Eisen- oder Galliumquecksilberlampen.

[0033] Weitere Beispiele für W-Strahlungsquellen sind Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, W-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Neben diesen kontinuierlich arbeitenden UV-Strahlungsquellen können jedoch auch diskontinuierliche UV-Strahlungsquellen eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich hierbei um sogenannte Hochenergieblitzleinrichtungen (kurz: UV-Blitzlampen). Die W-Blitzlampen können eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren, enthalten. Die UV-Blitzlampen weisen beispielsweise eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung auf. Die Energie pro Blitzentladung kann beispielsweise 1 bis 10 kJoule betragen.

[0034] Die UV-Strahlungsquellen sind im allgemeinen in eine UV-Anlage integriert, die normalerweise aus den UV-Strahlungsquellen, dem Reflektorsystem, der Stromversorgung, elektrischen Steuerungen, der Abschirmung, dem Kühlsystem und der Ozonabsaugung besteht. Andere Anordnungen sind natürlich auch möglich, ebenso können einzelne der genannten Bestandteile weggelassen werden.

[0035] Die Bestrahlungsdauer mit UV-Strahlung kann beim Einsatz von UV-Blitzlampen als UV-Strahlungsquelle beispielsweise im Bereich von 1 Millisekunde bis 400 Sekunden, bevorzugt von 4 bis 160 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen, liegen. Die Blitze können beispielsweise etwa alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Die Härtung kann beispielsweise durch 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen erfolgen.

[0036] Beim Einsatz kontinuierlicher UV-Strahlungsquellen kann die Bestrahlungsdauer beispielsweise im Bereich von einigen Sekunden bis etwa 5 Minuten, bevorzugt unter 5 Minuten liegen.

[0037] Der Abstand der UV-Strahlungsquellen zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann beispielsweise 5 bis 60 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Strahlungsquellen zur Vermeidung von Strahlungsaustritt kann z.B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um eine transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Mehrschichtlackierung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit IR-Strahlung und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung erfolgt, kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden.

[0039] So ist es beispielsweise möglich, die UV-Bestrahlungsphase an die beendete IR-Bestrahlungsphase anzu-

schließen oder die UV-Bestrahlung bei fortlaufender IR-Bestrahlung zu beginnen. Im letzteren Fall können IR- und UV-Bestrahlungsphase teilweise oder ganz überlappen, d.h. die IR-Bestrahlungsphase kann vor oder gleichzeitig mit Beendigung der UV-Bestrahlungsphase abgeschlossen werden.

[0040] Ebenso ist es möglich, an die abgeschlossene UV-Bestrahlungsphase eine weitere IR-Bestrahlungsphase anzuschließen. Die nachgeschaltete IR-Bestrahlungsphase kann beispielsweise 0,5 bis 30 Minuten betragen. Ansonsten gelten die vorstehend bereits gemachten Aussagen bezüglich der IR-Bestrahlung. Im Falle einer sich an die UV-Bestrahlungsphase anschließenden IR-Bestrahlungsphase können in Reihenfolge IR-, UV- und IR-Bestrahlung nacheinander durchgeführt werden oder die IR-Bestrahlungsphase erstreckt sich über die gesamte Bestrahlungszeit, d.h. die IR-Bestrahlung wird vor, während und auch nach der W-Bestrahlungsphase durchgeführt.

[0041] Die Bestrahlungsphasen IR-Bestrahlung und anschließende UV-Bestrahlung können je nach Bedarf auch mehrmals hintereinander wiederholt werden.

[0042] Bei jeder der genannten Ausführungsformen können die Bestrahlungsdauer pro Bestrahlungsintervall und die Gesamtbestrahlungsdauer variiert werden.

[0043] Desweiteren ist es auch möglich die miteinander gekoppelten Bestrahlungsintervalle IR- und UV-Bestrahlung im Zusammenhang mit der Durchführung mehrerer Spritzgänge, mehrerer Arbeitsgänge oder im Zusammenhang mit der Strahlungshärtung mehrerer aufeinander folgender Schichten des Mehrschichtaufbaues anzuwenden.

[0044] Beispielsweise kann nach Applikation des zumindest teilweise strahlungshärtbaren Beschichtungsmittels in einem Spritzgang zunächst eine Zwischenhärtung mit IR-Bestrahlung und eine anschließende W-Bestrahlung erfolgen, nachfolgend wird das Beschichtungsmittel in einem oder mehreren weiteren Spritzgängen aufgebracht und es erfolgt wiederum zunächst eine IR- und anschließend eine UV-Bestrahlung. Diese Arbeitsweise ist beispielsweise bei der Applikation von in höheren Schichtdicken, z.B. bis 400 µm, gewünschten Füllerschichten besonders vorteilhaft.

[0045] Ebenso ist es möglich, im Mehrschichtaufbau zunächst einen zumindest teilweise strahlungshärtbaren Basislack zu applizieren und zunächst einer IR- und nachfolgend einer UV-Bestrahlung zu unterwerfen. Danach kann ein zumindest teilweise strahlungshärtbarer Klarlack appliziert und wieder zunächst einer IR- und nachfolgend einer UV-Bestrahlung unterworfen werden. Gegebenenfalls kann sich in beiden Fällen eine weitere IR-Bestrahlung an die UV-Bestrahlung anschließen. Die Strahlungshärtung der einzelnen Schichten des Mehrschichtaufbaues sowie der mittels mehrerer Spritzgänge aufgetragenen Schichten kann dabei jeweils mit unterschiedlicher Strahlungsintensität und unterschiedlicher Bestrahlungsdauer für jede Schicht einzeln oder für zwei oder mehrere Schichten gemeinsam erfolgen.

[0046] Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung der lackierten Substratoberflächen ist es beispielsweise möglich, IR-Strahler und UV-Strahler nebeneinander zu positionieren und entsprechend zu schalten oder die Strahler gegebenenfalls wechselseitig vor der zu bestrahlenden Substratoberfläche zu positionieren. Es besteht auch die Möglichkeit einen sogenannten Kombi-Strahler einzusetzen, der IR- und UV-Strahlungsquelle in einem Gerät beinhaltet. Beispielsweise können in letzterem Fall IR- und UV-Lampen in dem Gerät abwechselnd nebeneinander angeordnet sein.

[0047] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere zumindest teilweise mittels energiereicher Strahlung aushärtbare Schichten eines üblichen Mehrschichtaufbaus in der Fahrzeuglackierung gehärtet werden. Dabei kann es sich beispielsweise um einen Mehrschichtaufbau aus Grundierung, Füller, Basislack und Klarlack oder aus Grundierung, Füller und Einschichtdecklack handeln. Es können dabei ein oder mehrere Schichten des Mehrschichtaufbaus aus zumindest teilweise strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln erstellt werden.

[0048] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden rißbildungsfreie Beschichtungen mit sehr guter Haftung zum Untergrund und sehr guter Zwischenschichthaftung erhalten. Die applizierten Beschichtungen zeigen eine ausreichende Standfestigkeit und nach Härtung ein einwandfreies optisches Aussehen. Chemikalien- und Bewitterungsbeständigkeit sind sehr gut. Die erhaltenen Beschichtungen zeigen bei hoher Vernetzungsdichte gleichzeitig eine ausreichende Flexibilität. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstellte Füllerbeschichtungen sind sehr gut schleifbar.

[0049] Die Erfindung soll an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

[0050] Zunächst wurde ein mittels UV-Strahlung härtpbarer Klarlack hergestellt. Dazu wurden folgende Komponenten miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten homogenisiert:

- 55 g eines handelsüblichen OH- und acryloylfunktionellen Bindemittels (Jägalux 5154)
- 10 g eines handelsüblichen Polyisocyanates (Desmodur N 75)
- 3,8 g eines handelsüblichen Photoinitiators auf Basis Arylphosphinoxid (Lucirin TPO)
- 0,5 g eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Byketol OK)
- 2,5 g Butylacetat

Erstellung eines Mehrschichtaufbaus

[0051] Auf ein durch kathodische Elektrotackierung (KTL) beschichtetes Blech wurde eine Füllerschicht (Bindemittelbasis: 2K-Polyurethan, lösemittelbasierend) in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von ca. 80 µm aufgebracht und nach kurzer Abluftzeit bei Raumtemperatur 30 Minuten bei 60°C gehärtet.

[0052] Auf die Füllerschicht wurde ein Wasserbasislack (hergestellt entsprechend DE-A-196 43 802, Herstellungsbeispiel 4) in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 13 bis 15 µm appliziert. Nach einer Ablüftphase von 20 Minuten bei Raumtemperatur, wurde der wie vorstehend beschrieben hergestellte mittels UV-Strahlung härtbare Klarlack in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 40-50 µm appliziert.

[0053] Nach einer Ablüftphase von 5 Minuten bei Raumtemperatur erfolgte eine IR-Bestrahlung des applizierten Klarlackes. Die Bestrahlungszeit betrug 5 Minuten. Anschließend erfolgte die UV-Bestrahlung mit einer UV-Blitzlampe (Leistung 3500 Ws). Die Bestrahlung erfolgte mit 30 Blitzen, die im Abstand von etwa 4 s ausgelöst wurden, bei einem Objektabstand von ca. 20 cm.

Beispiel 2

[0054] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, nur mit dem Unterschied, daß an die UV-Bestrahlung eine weitere IR-Bestrahlung (5 Minuten Bestrahlungszeit) angeschlossen wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0055] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, daß nach Applikation des Klarlackes nach einer Ablüftphase von 30 Minuten bei Raumtemperatur direkt die UV-Bestrahlung mit einer UV-Blitzlampe (Leistung 3500 Ws) erfolgte. Die UV-Bestrahlung erfolgte mit 30 Blitzen, die im Abstand von ca. 4 s ausgelöst wurden, bei einem Objektabstand von ca. 20 cm.

Vergleich der lacktechnischen Ergebnisse**[0056]**

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vgl.-Bsp. 1
Feucht/Warm-Test (1)(2)	1/1	1/1	1/3
Haftung (3)	0-1	1	1-2
Haftung (3) nach Feucht/Warm-Test (1)	2	2-3	3
Optik	i.O.	i.O.	leichte Mikrostruktur

(1) Feucht/Warm-Test nach DIN 50017

(2) Beurteilung der Blasenbildung nach DIN 53209

(3) Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 53151

i.O. in Ordnung

Patentansprüche

- Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer oder mehrerer Füller- und/oder weiterer Überzugsmittelschichten auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat und anschließend einer Decklacksschicht aus einem Basislack/Klarlackaufbau oder aus einem pigmentierten Einschichtdecklack, wobei mindestens eine der Schichten des Mehrschichtaufbaus aus einem mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel erstellt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach Applikation des oder der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel(s) zunächst eine Bestrahlung mit IR-Strahlung und anschließend eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung erfolgt, wobei die Bestrahlung mit IR-Strahlung die anschließende Bestrahlung mit energiereicher Strahlung zumindest teilweise überlappen kann.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach Applikation der mittels energiereicher Strahlung zumindest teilweise härtbaren Beschichtungsmittel eine Ablüftphase bei Raumtemperatur durchgeführt wird, worauf die Bestrahlung mit der IR-Strahlung erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als zumindest teilweise durch energiereiche Strahlung härtbare Schicht eine Füllerschicht, eine pigmentierte Decklackschicht, eine Basislackschicht und/oder eine Klarlackschicht appliziert wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel zusätzlich mittels Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbare Bindemittelsysteme enthalten.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den zusätzlich enthaltenen Bindemittelsystemen um solche auf der Basis von OH-funktionellen und NCO-funktionellen Bindemittelkomponenten handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch energiereiche Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel (meth)acryloylfunktionelle Bindemittel enthalten, die zusätzlich reaktive funktionelle Gruppen aufweisen.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den zusätzlichen funktionellen Gruppen um OH- und/oder NCO-Gruppen handelt.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** anschließend an die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung noch eine IR-Bestrahlung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zur Reparaturlackierung, insbesondere von Fahrzeugen durchgeführt wird.

Claims

1. A method of multi-layer coating by the application of one or more primer surfacer coats and/or coats of further coating media to a substrate, which is optionally precoated, and the subsequent application of a covering lacquer coat comprising a base lacquer/clear lacquer structure or comprising a pigmented single-coat covering lacquer, wherein at least one of the coats of the multi-coat structure is produced from a coating medium which can be hardened at least in part by means of high-energy radiation, **characterised in that** the application of the coating medium or coating media which can be hardened at least in part by means of high-energy radiation is followed firstly by irradiation with IR radiation and subsequently by irradiation with high-energy radiation, wherein the irradiation with IR radiation can overlap, at least in part, the subsequent irradiation with a high-energy radiation.
2. A method according to claim 1, **characterised in that** after the application of the coating media which can be hardened at least in part by means of high-energy radiation an aeration phase is carried out at room temperature, whereupon irradiation with IR radiation is effected.
3. A method according to claims 1 or 2, **characterised in that** a primer surfacer coat, a pigmented covering lacquer coat, a base lacquer coat and/or a clear lacquer coat is applied as a coat which can be hardened at least in part by high-energy radiation.
4. A method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the coating media which can be hardened by means of high-energy radiation additionally contain binder vehicle systems which can be hardened by means of addition and/or condensation reactions.
5. A method according to claim 4, **characterised in that** the binder vehicle systems, which are additionally contained are those based on OH-functional and NCO-functional binder vehicle components.
6. A method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the coating media which can be hardened by high-energy radiation contain (meth)acryloylfunctional binder vehicles which additionally comprise reactive functional groups.
7. A method according to claim 6, **characterised in that** the additional functional groups are OH and/or NCO groups.
8. A method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** another IR irradiation step is per-

formed following irradiation with high-energy radiation.

9. A method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** it is carried out for lacquer coating for repair purposes, particularly of vehicles.

5

Revendications

- 10 1. Procédé pour un laquage multicouches par application d'une ou plusieurs couches de matière de charge et/ou d'autres couches d'agent de revêtement sur un substrat éventuellement pré-enduit et ensuite d'une couche de recouvrement constituée d'une laque de base/structure de laque transparente ou d'une laque de recouvrement pigmentée à une couche, au moins l'une des couches de la structure multicouches étant élaborée à partir d'un agent d'enduction durcissable au moins partiellement au moyen d'un rayonnement riche en énergie, **caractérisé en ce que**, après l'application du ou des agent(s) d'enduction durcissable(s) au moins partiellement au moyen
- 15 d'un rayonnement riche en énergie, on a d'abord une exposition avec un rayonnement infrarouge et ensuite une exposition avec un rayonnement riche en énergie, l'exposition avec le rayonnement infrarouge pouvant chevaucher au moins partiellement l'exposition consécutive avec le rayonnement riche en énergie.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, après l'application des agents d'enduction durcissables au moins partiellement au moyen d'un rayonnement riche en énergie, on procède à une phase de ventilation à la température ambiante, après que l'exposition s'effectue avec le rayonnement infrarouge.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, comme couche durcissable au moins partiellement par un rayonnement riche en énergie, on applique une couche de matière de charge, une couche pigmentée de laque de recouvrement, une couche de laque de base et/ou une couche de laque transparente.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les agents d'enduction durcissables par rayonnement riche en énergie contiennent en outre des systèmes liants durcissables au moyen des réactions d'addition et/ou de condensation.
- 35 5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que**, en ce qui concerne les systèmes liants contenus en supplément, il s'agit de systèmes à base de composants liants ayant des OH fonctionnels et des NCO fonctionnels.
- 40 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les agents d'enduction durcissables par rayonnement riche en énergie contiennent des liants fonctionnels au (meth)acryloyles fonctionnels, qui présentent en outre des groupes fonctionnels réactifs.
- 45 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les groupes fonctionnels supplémentaires sont des groupes OH et/ou NCO.
- 50 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on procède à la suite de l'exposition au rayonnement riche en énergie encore à une exposition aux infrarouges.
- 55 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est appliqué pour le laquage de réparation, en particulier de véhicules.