



Wirtschaftspatent

Teilweise bestäetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1346 45

Int.Cl.³

3(51)

C 09 D 3/52

C 09 D 3/66

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 09 D/ 2029 99

(22) 29.12.77

(45) 15.06.83

(44) 14.03.79

(71) siehe (72)

(72) KILICHES, NIKOLAUS;KORN, EDITH;MAGDANZ, HEINZ,DR. DIPL.-CHEM.;

MILLOW, SIEGHARD,DIPL.-PHYS.;DD;

HUETTMANN, ERICH,DIPL.-PHYS.;PETER, ILSE;DAEHRE, KARL-HEINZ,DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) MANFRED KAGELMANN, INSTITUT FUER LACKE UND FARBEN, 3014 MAGDEBURG, FICHTESTR. 29

(54) **VERFAHREN ZUM HAERTEN VON UEBERZUGSMITTELN**

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Härten von Überzugsmitteln aus kondensierbaren Aminharzen oder aus Mischungen dieser Harze mit anderen Polymeren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die anerkannt guten Eigenschaften der Überzüge aus Anstrichstoffen auf Basis kondensierbarer Aminharze oder Gemischen aus Aminharzen mit anderen Polymeren hängen wesentlich von der Härtung bzw. Vernetzung der Bindemittel ab. Eine ausreichende Vernetzung durch Wärme wird bei Anstrichstoffen dieser Art in der Regel erst erreicht, wenn die Härtungstemperatur größer als 100°C ist. Durch Konvektions- und/oder Strahlungswärme wird diese Temperatur herbeigeführt. Je nach Beschaffenheit und Materialart der zu überziehenden Werkstücke und den herrschenden bzw. vorgegebenen technologischen Bedingungen wird die Höhe der Temperatur, die Wärmeübertragungsart und die Härtungsdauer nach ökonomischen Gesichtspunkten gewählt.

Es ist bekannt, den Vernetzungsvorgang durch die Mitverwendung von Säurekatalysatoren in den Überzugsmitteln zu beschleunigen. Dadurch ist es möglich, entweder die Einwirkungsdauer der Wärme erheblich zu verkürzen oder aber auch die Vernetzungs- bzw. Härtungstemperatur herabzusetzen, ohne die Härtungsdauer in technologisch unzulässiger Weise zu verlängern.

Selbst durch Mitverwendung von Säurekatalysatoren läßt sich die Herabsetzung der Härtungstemperatur oder die Verkürzung der Härtungsdauer nicht im erwünschten Maße erreichen, wenn Überzugsmittel aus herkömmlichen kondensierbaren Aminharzen oder ihren Mischungen mit anderen Polymeren angewendet und diese insbesondere bei Temperaturen unterhalb 100°C innerhalb relativ kurzer Zeiten gehärtet werden sollen.

Bekannt ist die Verwendung von Aminharztypen hoher Reaktivität, um die Vernetzungsgeschwindigkeit zu steigern. Nachteilig ist dabei, daß die Lagerstabilität der Anstrichstoffe durch solche hochreaktiven Bindemittel stark herabgesetzt wird, wenn, wie gewöhnlich, andere Polymere mit Aminharzen kombiniert werden.

Durch Zusätze von Säurekatalysatoren zu den Überzugsmitteln aus hochreaktiven Aminharzen oder ihren Mischungen mit anderen Polymeren kann eine weitere Steigerung der Härtungsgeschwindigkeit bzw. Verkürzung der Härtungsdauer oder Herabsetzung der Härtungstemperatur erreicht werden. Dabei treten jedoch neben der stark eingeschränkten Lagerstabilität und den Topfzeiten der Überzugsmittel, besonders bei Zugabe größerer Katalysatormengen, erhebliche Glanzverluste bei den Überzügen auf.

Bekannt ist die Anwendung von Strahlen zur kurzzeitigen Härtung von Überzügen. Sie kann gemäß DT-AS 1 571 175 und DT-OS 2 019 270 erfolgen, indem bestimmte Strahlen, oder auch mehrere Arten von Strahlen, zur Einwirkung auf die Überzugsmittel gebracht werden. Die Vernetzung von polymerisierbaren Überzügen durch UV-Strahlen ist im wesentlichen auf Klarlacke beschränkt, weil das Eindringvermögen von UV-Strahlen in die tiefer gelegenen Zonen der Überzüge durch Pigmente und Extender behindert wird, so daß man keine Durchhärtung erreicht. Bei der Strahlungshärtung wird in der Regel eine Dauerbestrahlung angewandt, doch sind auch schon Verfahren mit intermittierender Bestrahlung bekannt geworden. Außerdem kann durch Zugabe von Katalysatoren und Sensibilisatoren zu den Überzugsmitteln die härtende Wirkung der Strahlen noch gesteigert werden.

Bekannt ist aus DT-OS 1 966 796, Überzugsmittel auf der Basis von Kondensationsharzen für die Strahlenhärtung zu verwenden und die Durchhärtung durch einen Quecksilberdampfdruckstrahler zu bewirken.

Gemäß DL-PS 96 956 werden Kohlenwasserstoffharze aus Polybutadien oder Polybutadien-Styrol-Copolymerisaten unter Mitverwendung von bestimmten Vernetzungs- und Verdünnungsmitteln sowie Katalysatoren und Sensibilisatoren durch UV-Strahlen zunächst angehärtet, ihre Endaushärtung wird aber durch Erhitzen herbeigeführt.

Die Kombination von Wärme und UV-Strahlung zur Härtung von Überzügen ist aus DT-PS 351 916 bekannt. Dabei werden auf beliebige Träger aufgebrachte Überzüge aus kondensierbaren und polymerisierbaren Kunststoffen zunächst einer UV-Strahlung und anschließend der Einwirkung eines Wärmestrahlers ausgesetzt.

Bei diesen Verfahrensweisen ist keine Härtung mit optimalem Effekt erreichbar, weil UV-Strahlen nur eine geringe Eindringtiefe in pigmentierten Systemen haben, so daß hauptsächlich nur eine Oberflächenhärtung bewirkt wird. Infolgedessen werden selbst bei der Kopplung mit einer folgenden thermischen Härtung Reste der Lösungsmittel im Überzug zurückgehalten, was sich nachteilig durch eine weichmachende Wirkung bemerkbar macht. Durch Anwendung von UV-Hochdruckstrahlern sehr großer Leistung läßt sich wohl eine Härtung auch in tiefer gelegenen Zonen pigmentierter Überzüge erreichen, doch ist in diesem Fall fast immer ein sehr kleiner Abstand zwischen Strahlerwand und Überzug ausserdem erforderlich, so daß die hohen Wandtemperaturen der Hochleistungsstrahler von mehreren Hundert Grad in unkontrollierter Weise ebenfalls auf die Überzüge einwirken. Die unerwünschten Folgen dieser intensiven Energieeinwirkungen sind Zersetzungsprozesse und inhomogene Vernetzungszustände in den verschiedenen Zonen der Überzüge. Die Anwendung der schon bekannten Härtungsverfahren durch kurzzeitige Einwirkung von UV-Strahlen auf Beschichtungen aus den herkömmlichen pigmentierten Überzugsmitteln auf Basis von Aminharzen oder ihren Mischungen mit anderen Polymeren ist ohne Vermeidung der erwähnten Mängel nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Anwendbarkeit der bisher bewährten Überzugsmittel auf der Basis von kondensierbaren Aminharzen oder ihren Mischungen mit anderen Polymeren für Beschichtungen auch dann noch zu ermöglichen, wenn die Härtungstemperaturen der Überzüge unter den bisher gewöhnlich gewählten Temperaturen liegen bzw. die Zufuhr von Wärmeenergie für die Aktivierung der Härtungsreaktionen relativ gering ist und außerdem aus technologischen Gründen nur über eine relativ kurze Härtungsdauer verfügt werden kann, ohne daß infolge ungenügender Vernetzung nur mangelhafte Überzugsparemeter erzielt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch Gestaltung des Härtungsprozesses ein Verfahren zu finden, nach dem die thermische Härtung der Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen bzw. geringer Energiezufuhr in technologisch rationeller Zeit angewandt wird, trotzdem aber solche Vernetzungsgrade der Aminharze oder Aminharzmischungen erreicht werden, daß die Kennwerte der Überzüge für Härte, Elastizität und Resistenzeigenschaften den üblichen Anforderungen an hochwertige Industrielackierungen entsprechen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem die in erster Stufe thermisch vorgehärteten Überzüge in zweiter Stufe durch Bestrahlung mit UV-Strahlen nachgehärtet werden, wobei eine gleichzeitige Einwirkung von Wärme ausgeschlossen ist und der Nachhärtungseffekt hauptsächlich in der Oberflächenzone der Überzüge wirksam wird. Außerdem wird die Vernetzungsreaktivität der in den Überzugsmitteln verwendeten Aminharze durch den Einsatz von Milchsäure als Katalysator gesteigert.

Überraschend wurde festgestellt, daß thermisch vorgehärtete Überzüge auf der Basis von Aminharzen durch Einwirkung von UV-Strahlen merklich, insbesondere in der Oberflächenzone der Überzüge, nachgehärtet werden. Unerwartet wird selbst dann noch ein bedeutender Härtungseffekt erzielt, wenn Fotoinitiatoren oder andere katalytisch wirkende, radikalbildende Verbindungen in dem zu härtenden Überzug fehlen, die sonst gewöhnlich bei der Strahlenvernetzung durch UV-Licht zur Anwendung kommen.

Es wurde auch gefunden, daß Milchsäure vorzüglich als aktiver Härtungskatalysator geeignet ist, weil sie in größeren Mengen dem Überzugsmittel zugefügt werden kann, ohne daß die bei anderen Säurekatalysatoren beobachteten starken Glanzminderungen und erheblichen Verkürzungen der Topfzeit auftreten. Die Milchsäure wird dem Überzugsmittel vor der Verarbeitung, zweckmäßigerweise zugleich mit anderen Zusätzen, beigegeben, insbesondere Zusätzen für die Einstellung der Verarbeitungskonsistenz. Zusätze von Milchsäure in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Harzmenge, sind zur Erzielung des beabsichtigten Effektes geeignet, wobei sich Mengen von 1,5 bis 5 Gew.-% als besonders günstig erwiesen haben. Bei Zugabe von Milchsäure in optimaler Menge können Topfzeiten von 5 bis 15 Tagen als Richtmaß gelten. Mit Zusatz von Milchsäure als Katalysator können die genannten Überzüge durch Konvektionswärme schon bei relativ niedrigen Temperaturen in ungewöhnlich kurzer Zeit so weit gehärtet werden, daß sie nach der kurzzeitig bewirkten Nachhärtung durch UV-Strahlen vollwertige Eigenschaften erreichen. In Abhängigkeit von der Materialstärke und der Materialbeschaffenheit werden unterschiedliche Zeiten für die Aushärtung benötigt. Überzogene Metallbleche mit Dicken von 1 bis 5 mm verlangen bei 80⁰C Härtungszeiten zwischen 15 bis 20 min.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren angewandte UV-Strahlung ist nicht auf bestimmte Wellenlängen oder Wellenlängenbereiche beschränkt, so daß UV-Strahler verschiedener Art benutzt werden können und Filter zur Beseitigung unerwünschter Strahlenteile nicht erforderlich sind. Allerdings sind Quecksilberdampf-Hochdrucklampen dann bevorzugt zu benutzen, wenn eine Nachhärtung der Überzüge innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls erreicht werden soll.

Je nach Strahlungsintensität und -dichte sowie dem schon durch thermische Einwirkung erzielten Härtungsgrad lassen sich die Überzüge innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten so weit nachhärten, daß sie die Resistenzeigenschaften und mechanischen Kennzahlen besitzen, die bei der thermischen Härtung gewöhnlich erst bei höheren Temperaturen bzw. nach längeren Härtungszeiten erreicht werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine kommerzielle Alkyd/Aminharz-Lackfarbe, die ein mittelreaktives Melaminharz und ein kurzöliges Alkydharz enthält und die üblicherweise bei 85°C 60 min durch konvektive Erwärmung gehärtet wird, wird mit 0,6 Gew.-% Milchsäure, bezogen auf das Anstrichstoffgewicht, und mit einem geeigneten Spezialverdünner soweit versetzt, daß die Lackfarbe durch pneumatisches Spritzen aufgetragen werden kann. Es werden Glasplatten von 2 mm Dicke und Stahlbleche von 1 mm Dicke beschichtet und anschließend gehärtet.

Im einzelnen wird so verfahren, daß

- 5 min bei Normaltemperatur vorgetrocknet
- 20 min bei 80°C thermisch in Umluft gehärtet
- 10 min mit UV-Strahlung nachgehärtet wird.

Der Abstand der beschichteten Platten von der Strahlerwandung betrug 30 cm. Es wurde eine Quecksilberdampf-Hochdrucklampe vom Typ S 375 verwendet, die eine Leistungsaufnahme von 375 W und ihre intensivste Emission im Bereich von 360 bis 370 nm hat.

Um den Katalysatoreffekt und die Wirkung der UV-Strahlen zu erfassen, sind auch entsprechende Untersuchungen unter Ausschluß dieser Faktoren durchgeführt worden.

Pendelhärte (s) nach TGL 29 771	Verfahrensfaktoren
75	mit UV-Strahlen, mit Katalysator
65	mit UV-Strahlen, ohne Katalysator
58	ohne UV-Strahlen, ohne Katalysator

Die Elastizität aller gehärteten Überzüge ist gut; die Tiefung nach TGL 14 302/03 ergibt Werte über 8 mm.

Beispiel 2

Es wurde entsprechend dem Beispiel 1 verfahren, lediglich mit dem Unterschied, daß nicht 0,6 Gew.-% Milchsäure, sondern 3,75 Gew.-% Milchsäure, bezogen auf das Anstrichstoffgewicht, als Säurekatalysator der Lackfarbe zugesetzt werden.

Pendelhärte (s) nach TGL 29 771	Verfahrensfaktoren
81	mit UV-Strahlen, mit Katalysator
65	mit UV-Strahlen, ohne Katalysator
58	ohne UV-Strahlen, ohne Katalysator

Die Prüfung der Tiefung nach TGL 14 302/03 ergibt bei allen Überzügen Werte über 8 mm.

Beispiel 3

Es wurde dieselbe Alkyd/Aminharz-Lackfarbe, in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 ausgeführt, für den Spritzauftrag zubereitet und auf Glasplatten und Stahlbleche aufgetragen.

Die Härtung wurde folgendermaßen vorgenommen:

- 5 min bei Normaltemperatur vortrocknen
- 10 min bei 80°C thermisch in Umluft härten
- 10 min mit UV-Strahlung nachhärten

Als UV-Emissionsquelle wurde in diesem Beispiel auch dieselbe Quecksilberdampf-Hochdrucklampe vom Typ S 375 verwendet. Der Abstand zwischen Strahlerwandung und beschichteten Platten betrug ebenfalls 30 cm.

Pendelhärte (s) nach TGL 29 771	Verfahrensfaktoren
68	mit UV-Strahlen, mit Katalysator
55	mit UV-Strahlen, ohne Katalysator
45	ohne UV-Strahlen, ohne Katalysator

Alle gehärteten Überzüge zeigten bei Prüfung nach TGL 14 302/03 eine Tiefung mit Werten über 8 mm.

Beispiel 4

Es wurde entsprechend dem Beispiel 1 verfahren, lediglich mit dem Unterschied, daß nicht 0,6 Gew.-% Milchsäure, bezogen auf das Anstrichstoffgewicht, sondern 1,5 Gew.-% als Säurekatalysator zu der Lackfarbe zugesetzt werden. Der Spritzauftrag auf Glasplatten und Stahlbleche erfolgte auch nicht unmittelbar nach Einstellung des Anstrichstoffes auf Verarbeitungskonsistenz, sondern erst nach einer Topfzeit von 3 und 5 Tagen.

Pendelhärte (s) nach TGL 29 771		Verfahrensfaktoren
Topfzeit (3 d) (5 d)		
87	82	mit UV-Strahlen, mit Katalysator
70	71	ohne UV-Strahlen, mit Katalysator

Die Prüfung der Tiefung nach TGL 14 302/3 ergibt bei allen Überzügen Werte über 8 mm.

Beispiel 5

Beispiel 5 entspricht Beispiel 1 mit der Abänderung, daß die Härtung in folgender Weise durchgeführt wird:

- 5 min bei Normaltemperatur vortrocknen
- 15 min mit IR-Strahlung härten (effektive Temperatur der Überzüge 70°C)
- 5 min mit UV-Strahlung nachhärten

Trockengrad nach TGL 14 301/03		Verfahrensfaktoren
2		ohne UV-Strahlen, ohne Katalysator
3		ohne UV-Strahlen, mit Katalysator
4 ... 5		mit UV-Strahlen, mit Katalysator

Die Prüfung der Tiefung nach TGL 14 302/03 ergab für alle Überzüge Werte über 8 mm.

Beispiel 6

Das Beispiel 6 entspricht dem Beispiel 1, jedoch mit der Abänderung, daß die Anstrichfilme 15 min bei Normaltemperatur vortrocknet werden und danach entweder nur mit IR-Strahlern verschiedener Leistung oder in Kombination mit UV-Strahlern gehärtet werden.

Trockengrad nach TGL 14 301/03	Verfahrensfaktoren
2	9 min IR-Strahlung, 15 KW Leistungsaufnahme
4	9 min IR-Strahlung, 24 KW Leistungsaufnahme
5	(9 min IR-Strahlung, 6,4 KW Leistungsaufnahme) (3 min UV-Strahlung, 6,9 KW Leistungsaufnahme)

Die Tiefung wurde nach TGL 14 302/03 geprüft und ergab Werte über 8 mm.

Erfindungsanspruch

Verfahren zum Härten von Überzugsmitteln auf der Basis von kondensierbaren Aminharzen, vorzugsweise solchen von mittlerer Reaktivität, oder von Mischungen dieser Harze mit anderen Polymeren durch Einwirkung von Wärme bzw. IR-Strahlung in Gegenwart von Säurekatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Milchsäure versetzten Überzugsmittel nach einer zunächst durchgeführten thermischen Härtung bei relativ niedrigen Temperaturen bzw. geringen IR-Strahlungsdichten durch eine folgende Einwirkung von UV-Strahlen nachgehärtet werden.