

**Fachgruppe
„Anstrichstoffe und Pigmente“**



**69. Vortragstagung
in Ulm/Neu-Ulm
22. - 24. September 2004**

Kurzfassungen aller Vorträge

	Seite
<u>Plenarsession</u>	
S.Döttlinger : Konzepte für die zukünftige Automobillackierung	3
T.May : Neue Strategie der europäischen Umwelt- und Gesundheits-Politik und ihre Konsequenzen für die Entwicklung von Beschichtungs-Stoffen	5
K.Landfester : Neue Aspekte der Heterophasenpolymerisation für Lack-bindemittel	7
B.Voit : Hochverzweigte Polymere – Potenziale und Grenzen in der Lackanwendung	9
<u>Wasser</u>	
W.Bremser : Polymere und Dispersionen mit Diphenylethen – Molekulare Kontrolle und Materialdesign	12
B.Bergk : Bestimmung der Sorptionsisothermen von Filmen auf Basis Wässriger Beschichtungsstoffe und deren Einfluß auf die Beschichtungs-Eigenschaften	14
M.Melchior : Sulfonathydrophilierte Polyisocyanate : die nächste Härtergeneration für wässrige Zweikomponenten-Polyurethanlacken	18
C.Schellenberg : Wasserunlösliche Additive für wässrige Lacke – Ein Widerspruch?	20
B.Göbel : Strukturierte Copolymere als Netz- und Dispergierhilfsmittel	21
T.Schauer : Neuer methodischer Ansatz zur Charakterisierung des Basislack/Klarlack-Systems	23
<u>Strahlenhärtung</u>	
T.Stährfeldt : Neue Konzepte und Technologien in der Strahlenhärtung	26
T.Frey : Methode zum Ranking von Buntpigmenten für den Einsatz In UV-härtbaren Lacken	27
N.Gruber : Einfluss der Vernetzung UV härtbarer Beschichtungen auf Kratzfestigkeit, Härte und Flexibilität	29
A.Huber : IR-Trocknung von weißen Lacken	31
J.P.Stropp : UV Curing Systems for Automotive Refinish Applications	32
J.Weikard : Von der industriellen bis zur handwerklichen Anwendung Mit UV-A-Lacksystemen ?	33
<u>Pulver</u>	
V.Rekowski : Greener, Cleaner, Better – Innovative Powder Solutions	35
M.W.Urban : Structure-Property Relationships in Powder Coatings	35
C.Gürtler : Warum nicht Abspalter freie Blockierungsmittel für 1K-Systeme	37
M.Gedan-Smolka : Ein Konzept zur Entwicklung (ultra)-hydrophober Pulverlacke	38

Konzepte für die zukünftige Automobillackierung

Siegfried Döttinger
DaimlerChrysler Forschungszentrum, Ulm

Die Lackierung ist in der traditionellen Automobilserienfertigung neben Rohbau und Montage einer der Kernfertigungsprozesse. Wesentliche Funktionen der Automobillackierung sind Farbgebung, Appearance und Werterhaltung bei höchsten Kundenansprüchen und unter extremen Bedingungen.

Das Korrosionsschutz- und Lackierkonzept muss diese Anforderungen und Funktionen erfüllen. Dies wird durch das Substrat und mehrere Schichten als Gesamtkonzept gewährleistet.

Fast alle Automobilhersteller setzen heute verzinkten Stahl als Substrat ein. In besonders korrosionsgefährdeten Bereichen verwenden einige Automobilhersteller wie Mercedes-Benz organisch vorbeschichteten verzinkten Stahl. Durch die organische Vorbeschichtung wird das Substrat noch besser vor Korrosion geschützt. Nach der Übergabe der Rohbaukarosserie an die Lackierung erfolgt zunächst die Reinigung und Vorbehandlung der Karosserie. Bei der Vorbehandlung (Phosphatierung) im Spritz- oder Tauchverfahren entsteht eine weniger als 1 µm dicke anorganische Schicht, die sowohl einen Beitrag zum Korrosionsschutz als auch eine gute Haftung für die nachfolgende Schicht liefert. Nach der Phosphatierung wird die gesamte Karosserie kathodisch tauchlackiert. Durch das Tauchen der Karosserie und den Abscheidemechanismus werden auch Hohlräume innen beschichtet. Die Funktion der sogenannten KTL ist der Korrosionsschutz.

Der sogenannte Füller gleicht im wesentlichen Substratunebenheiten aus und gewährleistet eine gute Appearance des lackierten Fahrzeugs. Hier werden heute wässrige oder Pulver-Füller verwendet.

Im Anschluss an den Füller wird die farbgebende Schicht lackiert. Heute werden in der Regel nur wässrige Basislacke verwendet. Anschließend wird der Klarlack appliziert. Funktionen des Klarlacks sind Glanz, die Kratzbeständigkeit und damit Werterhaltung.

Die Abbildung des Prozessablaufs zeigt die Komplexität des Lackierprozesses.

Die Lackmaterialien brauchen nach ihrer Applikation Zwischenabdunstzonen und Trockenöfen. Die Nahtabdichtung, Hohlraumkonservierung und Reparaturoperationen sowie das Scheibenkleben sind in den Prozessablauf integriert.

Eine Herausforderung für die Beschichtungsmaterialien und Prozessabläufe liegt in der immer größer werdenden Variantenvielfalt bei den Strukturwerkstoffen (Mischbauweise). Aus Sicherheitsgründen werden in der Struktur verstärkt TRIP, LIP oder Bake Hardening Stähle eingesetzt. Aus Gründen des Leichtbaus werden einzelne Fahrzeugkomponenten aus Aluminium, Magnesium oder Kunststoffen eingesetzt. Gleichzeitig ist abzusehen, dass auch in Zukunft Stahl mit etwa 70 - 80 % den Hauptanteil des eingesetzten Rohbaumaterials bilden wird.

Schnelle Fügeverfahren wie z.B. das Laserschweißen oder alternative Fügeverfahren wie das Kleben oder Clinchen werden zukünftig verstärkt eingesetzt. Diese Verfahren müssen mit allen Implikationen auf das Korrosionsschutzkonzept und den bisher eingesetzten Beschichtungsmaterialien und die Prozesse untersucht, verstanden und abgesichert werden.

Trotz steigender Variantenvielfalt sind vor dem Hintergrund des immer schärfer werdenden Wettbewerbs aus Kostengründen zukünftig neue Materialansätze, die zu einer Prozessvereinfachung führen, notwendig.

Eine Strategie zur Realisierung von vereinfachten Prozessen liegt in der Integration der Funktionen von zwei Schichten in eine Funktionsschicht. Ansatzpunkte dafür sind die Integration der Füllerfunktion in die kathodisch abgeschiedene Schicht durch neue Tauchlackmaterialien oder die Integration der Füllerfunktion in den farbgebenden Basislack. Eine andere Strategie besteht darin, den Korrosionsschutz von Substratmaterialien durch neuartige Substrate und organische Vorbeschichtungen weiter zu verbessern, um zusätzlich auf den Prozessschritt der kathodischen Tauchlackierung verzichten zu können.

Andere Strategien beinhalten den verstärkten Einsatz von Off-Line gefertigten Teilen bis hin zu komplett modular gefertigten Fahrzeugen.

Vor dem Hintergrund dieser Strategien ist eine fundierte Bewertung der erreichbaren Qualitätsniveaus in guter Korrelation zum Feldverhalten von Fahrzeugen notwendig. Außerdem muss das gesamte Wirkgefüge Rohbau-Fügekonzept-Oberflächentechnik untersucht und verstanden werden.

Im Hinblick auf die Kratzbeständigkeit von Klarlacken sind in der Zukunft weitere Verbesserungen durch den Einsatz UV-härtbarer Klarlacke zu erwarten. Daher werden die Potenziale der UV-härtbaren Lacksysteme intensiv untersucht. Bei diesem Thema, wie auch bei allen anderen Themen der Prozessoptimierung werden zukünftig verstärkt Simulations- und Modellierungsinstrumente auf Basis von quantitativen Material- und Prozessmodellen eingesetzt werden.

In der Scientific Community werden derzeit viele interessante Funktionalitäten wie schaltbare Farben, selbstheilende oder selbstreinigende Oberflächen diskutiert. Diese Anwendungen sind auch für Automobile von großem Interesse. Doch aufgrund der hohen Anforderungen an eine Automobilbeschichtung wird der Zeithorizont für die Umsetzung eher langfristig gesehen.

Notizen

Neue Strategien der europäischen Umwelt- und Gesundheitspolitik und ihre Konsequenzen für die Entwicklung von Beschichtungsstoffen

Thomas May
DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG, Wuppertal

Im Rahmen einer an Nachhaltigkeit orientierten Weiterentwicklung des Umwelt- und Gesundheitsschutzes hat sich in den letzten Jahren ein Paradigmenwechsel ergeben. Während traditionelle Schutzvorschriften den Ort der Emission von Stoffen bzw. des Inverkehrbringens von Produkten regeln und dort den Stand der Technik beschreiben, ziehen die neueren Regelwerke verstärkt Gesichtspunkte der Umweltwirkung von Stoffen und des Gebrauchs von Produkten in Betracht. Wie sieht diese Entwicklung konkret aus ?

1. Saubere Luft für Europa, der CAFE-Prozess (Clean Air for Europe)

In Europa und Nordamerika hat sich die Betrachtungsweise durchgesetzt, dass alle Bürgerinnen und Bürger vor unzuträglichen Schadstoffeinwirkungen geschützt werden sollen und dass ein Umweltzustand erreicht werden soll, der nicht im Widerspruch zum Grundsatz des nachhaltigen Wirtschaftens steht.

Zu diesem Zweck wurden und werden Umweltqualitätsziele festgesetzt, die - auf der Basis von WHO-Empfehlungen oder eigenen Forschungsergebnissen - Obergrenzen für die hinnehmbare Konzentration von Luftschadstoffen definieren (z.B. für Schwefeldioxid, Stickoxide, Ammoniak, Feinstaub, Blei und Ozon). Der niedrige Zielwert von 120 µg/m³ Ozon (8-Stunden-Mittelwert) soll in der EU ab 2010 an möglichst wenigen Tagen überschritten werden. Hinzu kommt ein 24-Stunden-Zielwert zum Schutz der Vegetation.

Aus der Festlegung von Umweltqualitätszielen ergibt sich folgerichtig die Notwendigkeit, die Gesamtfreisetzung bestimmter Luftschadstoffe je Land (Gebiet) auf bestimmte Höchstmengen zu begrenzen. So haben sich die europäischen und nordamerikanischen Staaten im Göteborger Protokoll 1999 verpflichtet, die Freisetzung von Stickoxiden, Schwefeldioxid, Ammoniak und organischen Luftschadstoffen bis 2010 so weit zu reduzieren, dass die vereinbarten Luftqualitätsziele erreicht werden. Die Mitgliedsstaaten der EU haben zusätzlich eine Richtlinie über nationale Emissionsobergrenzen (National Emission Ceilings Directive) beschlossen, die den Prozess der Umsetzung und Überwachung beschreibt. Zudem drängt die Europäische Kommission auf weiter gehende Minderungen.

Damit die Staaten ihre Verpflichtungen erfüllen können, müssen sie zuerst die Struktur und Bedeutung der einzelnen Stoffquellen kennen (Emissionskataster), um auf dieser Basis Maßnahmenpläne zur Emissionsminderung zu erarbeiten. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass für die organischen Luftschadstoffe die Ziele nur erreicht werden können, wenn aus dem großen Bereich der Lösemittelverwendung erfolgreiche Maßnahmen umgesetzt werden können. Welche Branchen dabei im Mittelpunkt stehen, hängt von deren Beitrag zur Gesamtemission und vom relativen Aufwand der Minderungsmaßnahmen ab. Konkrete Auswirkungen sind bisher die

verschärfte Umsetzung der Lösemittelverordnung in Deutschland und die Vorbereitung einer ergänzenden Produkt-Verordnung.

2. Vereinheitlichtes Genehmigungsverfahren für Großanlagen

Der Top-Down Ansatz des CAFE-Prozesses bedeutet allerdings nicht, dass es nicht mehr um die Weiterentwicklung des anlagenbezogenen Umweltschutzes ginge. Zumindest bei Großanlagen, deren Umweltwirkungen auch transnationale Bedeutung haben können, hat die Europäische Union mit der Richtlinie zur Integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung zur Harmonisierung beigetragen. Die IVU-Richtlinie verlangt einheitliche Genehmigungsverfahren (mit transnationaler Öffentlichkeitsbeteiligung), integrierte Schutzmaßnahmen nach dem Stand der Technik und Medien übergreifende Betrachtung des Umweltschutzes. Der Stand der Technik, der in Genehmigungsverfahren zu berücksichtigen ist, wird in Form von BAT-Referenzdokumenten (best available technologies) erarbeitet und beschrieben. Obgleich viele deutsche Einzelregelungen und Erfahrungen aus deutschen Referenzanlagen in die BAT-Festlegung einfließen, ist der Prozess der europäischen Harmonisierung teilweise mit der Aufgabe spezifisch deutscher Normen verbunden (z.B. VbF, BG-Vorschriften zur Anlagensicherheit, VDI-Richtlinien, VAwS).

3. Abwasser- und abfallrechtliche Programme

Analog zur Luftreinhaltung geht es der Europäischen Union um langfristige und transnationale Ziele wie die Verbesserung der Wasserqualität in Nordsee, Ostsee und Mittelmeer, um die Reinhaltung des Grundwassers, den Schutz von Trinkwasserquellen, die schrittweise Realisierung einer verbesserten Kreislaufwirtschaft, die Kontrolle abfallwirtschaftlicher Ströme usw. Im Einzelfall ist dies mit expliziten Stoffverboten verbunden (z.B. Altauto-Richtlinie). Allerdings können sich indirekt weitere Stoffbeschränkungen ergeben, die sich aus der technischen Logik von Schutzmaßnahmen und Verwertungsprozessen ergeben. Teilweise sind die Regelungen auch Vorboten der neuen chemikalienrechtlichen Projekte der EU, z.B. bei der notwendigen Registrierung von Bioziden und bei der Bewertung der Stoffkreisläufe bis zur Beseitigungs- bzw. Verwertungsstufe.

4. Sicherer Umgang mit Chemikalien, der REACH-Prozess

Bekanntermaßen ist es ein Ziel der neuen europäischen Chemikalienpolitik, die toxikologische und ökologische Bewertung von ca. 30.000 Altstoffen in relativ kurzer Zeit und mit erheblichem Untersuchungsumfang abzuschließen. Dies ist auch eine Antwort auf die Erfahrung, dass frühere Altstoffprogramme nicht ausreichend voran gekommen sind. Es gibt erste Anzeichen, dass auch Kanada und USA über ähnliche Verfahren nachdenken.

Die chemische Industrie hat sicherlich zu Recht auf die enormen Kosten und den riesigen bürokratischen Aufwand verwiesen, der mit der Umsetzung von REACH nach dem ersten Verordnungsentwurf verbunden gewesen wäre. In der weiter führenden Diskussion sollte man sich jedoch auf die eigentlichen Motive und Ziele der EU-Politik besinnen und beziehen und eigene Vorschläge zur praxisgerechten und pragmatischen Umsetzung in die Diskussion einbringen. Eine rein wirtschaftliche Debatte wird von Kommissions-Seite immer mit dem Hinweis auf die volkswirtschaftlichen Kosten von Krankheiten und Todesfällen als Folge der

Einwirkung von Chemikalien beantwortet. Eine proaktive Mitarbeit kann auf Erfahrungen aus dem Planspiel zur Chemikalienpolitik basieren, das in Nordrhein-Westfalen durchgeführt worden ist. Weitere solche prozess-übergreifenden Studien sind in Vorbereitung.

Notizen

Neue Aspekte der Heterophasenpolymerisation für Lackbindemittel

Katharina Landfester
Abteilung für Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie und Organische
Materialien, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm

Für Farben und Beschichtungen ist eine Einbettung von Pigmenten in eine Polymerhülle von großem Vorteil. Dieses kann auf sehr einfache und effektive über den sogenannten Miniemulsionsprozess ermöglicht werden. Unter Miniemulsionen sind Dispersionen zu verstehen, die aus stabilen Tröpfchen mit einer Größe von ca. 5 bis 500 nm bestehen. Bei der sogenannten Miniemulgierung wird das System bestehend aus der zu dispergierenden Phase, Wasser, einem Tensid und einem in Wasser unlöslichen Reagenz einer hohen Scherung (z.B. Hochdruckhomogenisator oder Ultraschall) unterworfen. Das Prinzip der Verkapselung ist in Abbildung 1 dargestellt.

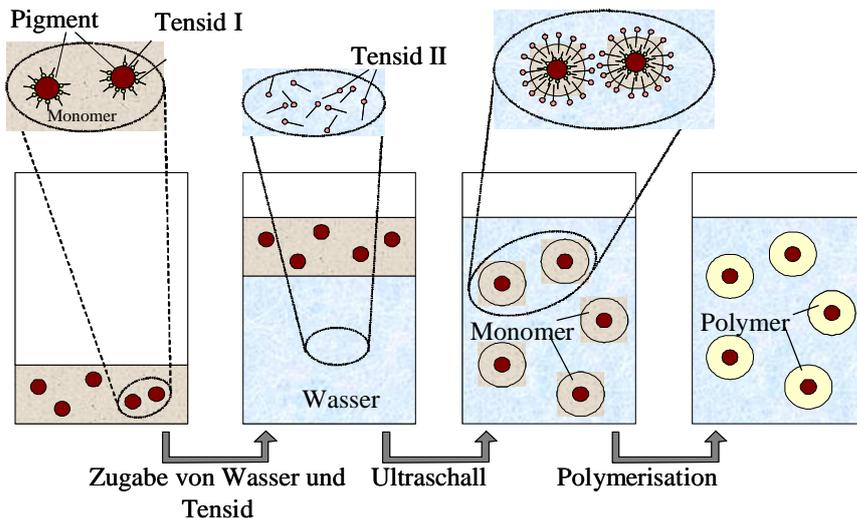


Abbildung 1: Prinzip der verkapselfenden Miniemulsionspolymerisation.

Insgesamt können dadurch Emulsionen mit sehr stabilen Tröpfchen unter effektivem Einsatz an Tensid hergestellt werden. Diese Tröpfchen können als Nanoreaktoren aufgefasst werden, in denen parallel Reaktionen ablaufen können. Das Verfahren erlaubt die Verkapselung von unterschiedlichen Pigmenten und Füllstoffen mit sehr unterschiedlichen Polymeren (Beispiele siehe Abbildung 2). Die Größe der zu verkapselfenden Pigmente und Füllstoffe liegt im allgemeinen unter 200 nm.

Für die radikalische Polymerisation können z.B. Acrylate, Methacrylate, Styrol, Acrylnitril, aber auch fluorierte vinyliche Monomere verwendet werden. Daraus können sowohl Homopolymere als auch Copolymere definiert erhalten werden. Eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche ist ohne weiteres mit funktionellen Monomeren wie z.B. Acrylsäure zu verwirklichen.

Neben der radikalischen Polymerisation erlaubt der Miniemulsionsprozess auch die Durchführung von sowohl Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen als auch enzymatischen Polymerisationen. Dadurch können z.B. Verkapselungen mit Polyurethanen, Epoxidharzen und Polyestern erfolgen. Es ist darüber hinaus möglich, Hybridpolymere herzustellen. Hierbei sind Kombinationen aus Polyadditions-, Polykondensationsprodukten mit Polymeren, die im radikalischen oder enzymatischen Prozess erhalten wurden, zu verwirklichen.

a) Calciumcarbonat;

b) Magnetit;

c) Ruß.

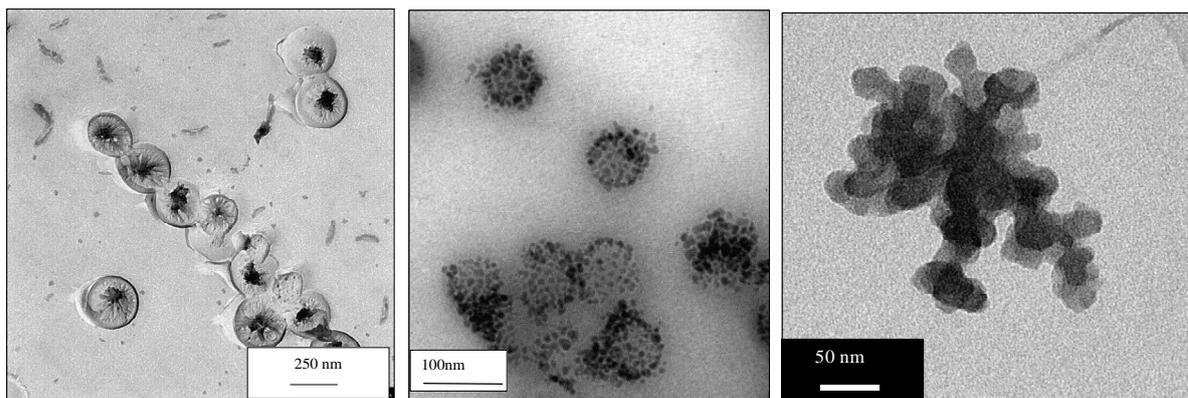


Abbildung 2: Mittels der Miniemulsionspolymerisation Polystyrol-verkapselte Materialien

Referenzen:

1. Landfester, K., Miniemulsions for nanoparticle synthesis, in Colloid Chemistry II, M. Antonietti, Editor. 2003, Springer: Heidelberg. p. 75-124.
2. Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. Macromol. Rapid Comm., 2001. 22: p. 896-936.
3. Landfester, K., The generation of nanoparticles in miniemulsion. Adv. Mater., 2001. 10: p. 765-768.
4. Tiarks, F., K. Landfester, and M. Antonietti, Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization. Macromol. Chem. Phys., 2001. 202: p. 51-60.
5. Ramirez, L.P. and K. Landfester, Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes. Macromol. Chem. Phys., 2003. 204: p. 22-31.

Notizen

Hochverzweigte Polymere – Potentiale und Grenzen in der Lackanwendung

Brigitte Voit, Dirk Schmaljohann¹, Mona Abdelrehim¹, Marco Sangermano², Ewa Pavlova^{1,3}, Karel Dusek³

¹Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF);

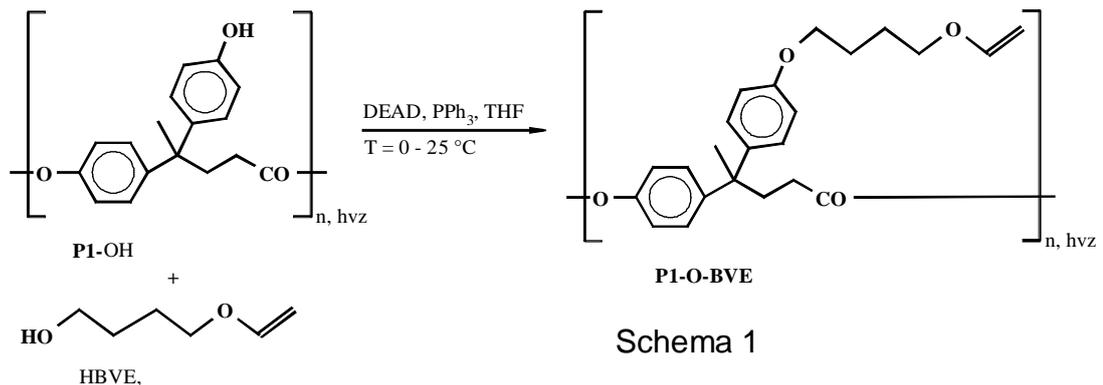
² Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza dei Materiali Ingegneria Chimica, C.so Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy;

³ Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Prague, Czech Republic

Hochverzweigte (hyperbranched) Polymere (HBP) sind als lösliche, hochfunktionelle Produkte mit niedrigen Lösungsviskositäten von hohem Interesse in

verschiedenen reaktiven Abmischungen, wie den Lackformulierungen. Diese globularen, stark aber irregulär verzweigten Makromoleküle können über verschiedene, technisch etablierte Eintopfverfahren aus multifunktionellen Monomeren hergestellt werden. Ihre Eigenschaften werden durch die Verzweigung, aber auch durch die Monomerstruktur und die Art der Endgruppe maßgeblich geprägt und können somit gezielt auf den Einsatzbereich eingestellt werden. Die verzweigte Struktur führt zu interessanten rheologischen Eigenschaften und erleichtert die Verarbeitung. HBP mit Acrylat-, Vinylether-, Allylether- oder Epoxyfunktionen wurden als multifunktionale Vernetzer in Coatings und Thermosets eingesetzt, sowohl unter Nutzung von thermischen als auch UV-Vernetzungsmethoden¹⁻⁵.

Wir untersuchten aromatisch-aliphatische hochverzweigte Polyester in UV- vernetzbaren Systemen, sowohl als Vinylether- und Oxetan-funktionalisierte Reaktivvernetzer⁶, als auch als



multifunktionale Transferreagentien (phenolische Endgruppen)⁷. Die OH funktionalisierten Polyester⁸ und hochverzweigte Polyole basierend auf Poly(urea-urethan)-Strukturen^{9,10} wurden zudem in thermisch vernetzten Polyurethanbeschichtungen eingesetzt.

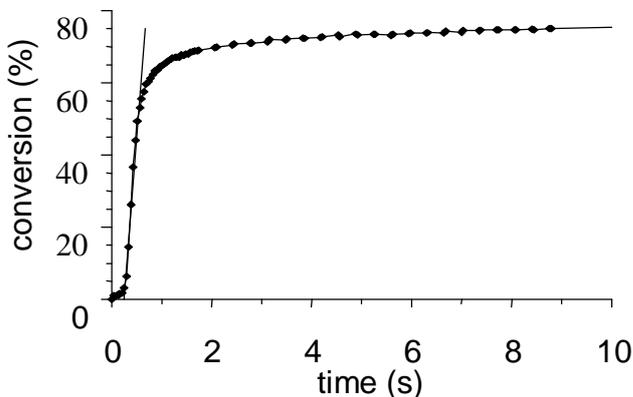


Abb. 1. Umsatz der Vinylethergruppen verfolgt mittels Rapid Scan in-line FT-IR Spektroskopie (P1-O-BVE/Triethylenglycol Divinylether 1:1, 2% UV Initiator)

Hochverzweigte Polyester in UV-vernetzten Beschichtungen: Hochverzweigte Polyester basierend auf Bis-(4'-hydroxyphenyl)pentansäure als AB₂ Monomer (**P1-OH**) wurden mit Vinylether- (**P1-O-BVE**, Schema 1) und Oxetangruppen⁶ für eine Anwendung in UV kationisch vernetzbaren Beschichtungen modifiziert. Die kationisch vernetzbaren Gruppen können die gängigen radikalische Acrylatsysteme ersetzen. **P1-O-BVE** wurde mit einem Reaktivverdünner abgemischt und als Film auf

Aluminiumsubstraten präpariert. Mittels UV-Belichtung wurde eine sehr schnelle Photovernetzung und bis >80% Umsatz der Vinylgruppen erreicht (Abb.1). Die Beschichtungen zeigten gute mechanische Eigenschaften.

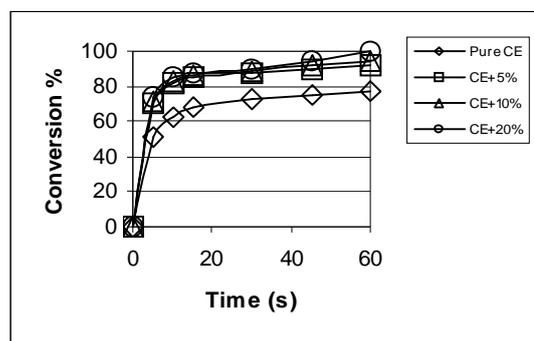
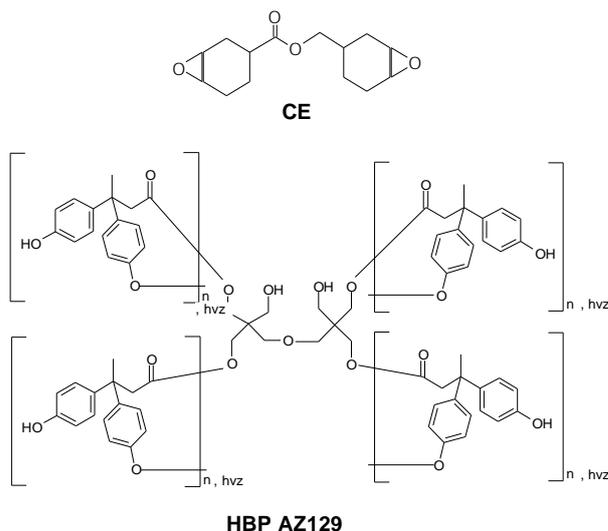


Abb.2: Zeit/Umsatzkurve (über FT-IR) der Photovernetzung des CE/HBP AZ129 Systems .

Ein ähnlicher hochverzweigter Polyester (AZ129) mit einem Kernmolekül wurde zur Modifizierung eines UV vernetzbaren Epoxysystems eingesetzt.⁷ Es ist bekannt, dass OH-haltige Verbindungen hier als Transferreagenzien agieren können. Bei der Zugabe von 5-20% des hochverzweigten Polyols konnte eine deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes im Epoxysystem erhalten werden. Zudem wurden die Dichte, die Glasübergangstemperatur und die mechanischen Eigenschaften des Films verbessert. Die hochverzweigte Komponente wird vollständig in das Beschichtungssystem eingebaut.

Hochverzweigte Polyole in Urethanbeschichtungen. Der hochverzweigte Polyester **P1-OH** reagierte zudem als Polyol in klassischen, thermisch vernetzbaren Polyurethanresinen basierend auf 1.6-Diisocyanatohexan (HDI) und dem entsprechenden Trimer. Es wurde beobachtet, dass in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund sterischer Effekte im Polyol deutlich herabgesetzt ist im Vergleich zu niedermolekularen Hydroxyverbindungen, jedoch hochvernetzte Systeme erreichbar sind. Ein unterschiedliches Polyolsystem, hochverzweigte Poly(urea urethane) mit aliphatischen OH Endgruppen synthetisiert mittels eines $AA^*+B^*B_2$ Ansatzes^{9,10}, ist ebenfalls als Reaktivkomponente in thermisch vernetzbaren PU-Systemen sehr interessant. Stabile, hochvernetzte Filme wurden erhalten, die je nach eingesetztem Monomer steife bis elastische Eigenschaften aufwiesen.

Die Arbeiten wurden von der DFG (EGK 720), dem DAAD, der BASF AG und DSM finanziell unterstützt.

- 1.) Dusek, K.; Duskova-Smrckova, M. Formation, *Structure and Properties of the Crosslinked State Related to Precursors Architecture in Dendritic Polymers*, Tomalia, D.A.; Frechet, J.M.J., Eds., Wiley-VCH **2002**, pp. 111-145.;
- 2.) Johansson, M.; Malmstrom, E.; Hult, A. *J. Polym. Sc. Polym. Chem.* **1993**, 31, 619.
- 3.) Gopala, A.; Wu, H.; Xu, J.; Heiden, P. *J. Appl. Polym. Sc.* **1999**, 71, 1809.
- 4.) Johansson, M.; Hult, A. *J. Coat. Tech.* **1995**, 67, 35.

- 5.) Shi, W.F.; Ranby, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 1937.
- 6.) Schmaljohann, D.; Voit, B.; Jansen, J.F.G.A.; Hendriks, P.; Loontjens, J.A. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 275, 31-41.
- 7.) Sangermano, M.; Pirola, A.; Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Quaglia, A.; Voit, B.; Ziemer, A. *Macromol. Mat. & Eng.* **289**, 442-446 (2004).
- 8.) Pavlova, E.; Voit, B.; Duskova-Smrckova, M.; Dusek, K. *Polym. Preprint (ACS)*, submitted (Philadelphia 2004);
- 9.) Abdelrehim, M.; Komber, H.; Voit, B.; Langenwalter, J.; Bruchmann, B. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **42**, 3062-3081 (2004).
- 10.) Bruchmann, B. *Phaenomen Farbe* 2003, 2, 19.

Notizen

POLYMERE UND DISPERSIONEN MIT DIPHENYLETHEN – MOLEKULARE KONTROLLE UND MATERIALDESIGN

Wolfgang Bremser
Universität Paderborn

Die Exploration von universellen lösemittelfreien Dispersionen für hochwertige Beschichtungen führte zu einer neuen Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Auf einfache Art können maßgeschneiderte Polymerarchitekturen und Polymerdispersionen für viele Anwendungen erhalten werden. Die erhaltenen Polymerdispersionen können sowohl als Bindemittel als auch als Dispergiermittel fungieren.

Essentiell ist die Verwendung von Diphenylethen (DPE) als Monomer, womit sowohl die molekulare Kopplungsreaktion als auch die Strukturierung der Polymere bewerkstelligt wird. In einer ersten Stufe wird eine Mischung aus hydrophilen Monomeren und DPE direkt in Wasser polymerisiert – ohne Tenside, ohne Lösemittel. Es bildet sich ein wasserlöslicher oligomerer Precursor, der durch DPE-Dimer Strukturen verknüpft ist, diese lassen sich später mit freien Radikalen öffnen. Die in einer zweiten Stufe dosierten Monomere werden an den Precursor gekoppelt, damit wird eine spezifische Polymerarchitektur unter gleichzeitiger Bildung stabiler Dispersionen geschaffen. Die Stabilisierung erfolgt durch die wasserlöslichen Precursorsegmente. Typische Werte für die Synthese sind ca. 5% Precursor mit ca. 5% DPE, Umsätze > 99% und Teilchengrößen < 100 nm. Nahezu alle radikalisch polymerisierbaren Monomere können verwendet werden.

Auf der molekularen Ebene wird ein Dimer aus zwei DPE-terminierten Oligomeren gebildet, welches eine semichnoide Struktur aufweist. Im zweiten Schritt wird eine neue Radikalkette in einem Additions-Fragmentierungs Mechanismus mit dem Oligomer verknüpft. Die zweite Hälfte des Precursors rekombiniert mit einem anderen Precursor oder einer neuen Radikalkette.

Somit werden Blockcopolymere gebildet, der hydrophile Precursor bestimmt wesentlich die Eigenschaften der Polymere und der Dispersion und ist für die Stabilisierung verantwortlich. Der Precursor und insbesondere die Blockcopolymere bilden Mizellare Aggregate, in denen die einzelnen Moleküle entsprechend ihrer Polarität in einem sich selbststrukturierend ausbildenden Polaritätsgradienten angeordnet sind. Es resultiert eine ultrahydrophile Oberfläche, die eine exzellente Kolloidstabilität und Unempfindlichkeit gegen Salze zur Folge hat. Sie wird als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet.

Die Materialeigenschaften der DPE Dispersionen werden insbesondere unter Beschichtungsaspekten untersucht. Hierbei kommen die Strukturelemente auf den verschiedenen Größenskalen zum Tragen. Bemerkenswert ist insbesondere ihre hohe Affinität zu Oberflächen.

Notizen

Bestimmung der Sorptionsisothermen von Filmen auf Basis wässriger Beschichtungsstoffe und deren Einfluß auf die Beschichtungseigenschaften

Berndt Bergk, Philipp Öchsner, Karin Gaszner
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Einführung

Organische Beschichtungen, wie z. B. Fassadenfarben, Korrosionsschutzbeschichtungen oder Autolackierungen werden im praktischen Einsatz regelmäßig durch Feuchtigkeit belastet. Dabei nehmen diese Beschichtungen unterschiedliche Mengen an Wasser auf. Den Zusammenhang zwischen der Feuchtespeicherung und der relativen Luftfeuchte zeigen die Sorptionsisothermen. Während die Sorptionsisothermen von Baustoffen systematisch untersucht worden sind [1], liegen bei organischen Beschichtungen [2] keine solche umfassenden Untersuchungen vor. Diese Untersuchungen betreffen die Feuchtespeicherung im Sättigungszustand. Der Feuchtetransport durch die Beschichtungen war nicht Gegenstand der Untersuchung.

Mit der neuen europäischen VOC- Richtlinie (volatile organic compounds) wird europaweit die Umstellung lösemittelhaltiger Lacke auf lösemittelarme und damit auch wässrige Alternativen eingefordert. Bei Beschichtungen auf wässriger Basis sind hydrophile Gruppen und Emulgatoren als Bestandteil eingebaut, deren Auswirkung auf die Feuchtespeicherung noch nicht systematisch untersucht worden ist. Im Rahmen eines AIF-Projekts sollte deshalb geklärt werden, ob wichtige Beschichtungseigenschaften wie die Haftfestigkeit, die Viskoelastizität unter verschiedenen Feuchtebedingungen sowie die Korrosionsschutzwirkung mit den Sorptionsisothermen der Beschichtungen in Zusammenhang zu bringen sind.

Versuchsdurchführung

Beschichtungsstoffe

In dem Projekt wurden Beschichtungsstoffe für den Korrosionsschutz auf gestrahltem und entfettetem Stahl untersucht:

- 2-Komponenten-Epoxidharze, lösemittelhaltig/ wässrig
- 2-Komponenten-Polyurethane, lösemittelhaltig/ wässrig
- Styrol/Acrylat-bzw. Reinacrylat-Dispersionen, wässrig

Bei den wässrigen Beschichtungsstoffen wurden hydrophilere und hydrophobere Varianten verwendet.

Des weiteren wurde an einigen ausgewählten 2K-Polyurethan- Beschichtungsstoffen auf wässriger Basis die Wirkung eines Haftvermittlers untersucht.

Die Beschichtungsstoffe wurden hauptsächlich pigmentiert und teilweise unpigmentiert als Klarlacke geprüft.

Die Pigmentierung wurde so ausgewählt, dass innerhalb einer Bindemittelart die Pigmentierungshöhe und die Art der Pigmentierung konstant blieben.

Die pigmentierten Beschichtungsstoffe auf Basis von Epoxidharzen und von Dispersionen enthielten Korrosionsschutzpigmente (Zinkphosphat), die auf Basis von Polyurethanen dagegen nicht.

Prüfmethoden

Bestimmung der Sorptionsisotherme :

Die Wasseraufnahme der freien Filme der Beschichtungsstoffe wurden ausgehend von 0 % rel. Luftfeuchte bei 50, 75, 95 % rel. Luftfeuchtigkeit und nach Lagerung in Wasser bei 23 °C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die Zeit bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz bei höherer Feuchte war sehr unterschiedlich (1 bis 14 Tage) und konnte im Extremfall bei einer Dispersion mehr als 4 Wochen dauern. Die Auswaschung wasserlöslicher Bestandteile, die die Sorption bei der Wasserlagerung überlagert, wurde durch Rücktrocknung ermittelt und rechnerisch berücksichtigt.

Prüfungen der Haftfestigkeit :

Gitterschnittprüfungen (DIN EN ISO 2409) und Abreißversuche (DIN EN 24624) wurden nach 3 Wochen Lagerung der Beschichtungen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten (50, 95 %) und nach Kondenswassereinwirkung durchgeführt.

Korrosionsprüfmethoden bei Beschichtungen auf Stahl:

Salzsprühnebelprüfung DIN 50021 SS (720 Stunden)

mit anschließender Beurteilung von Blasengrad, Rostgrad, Unterwanderung und Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreißversuch)

Kondenswassertest DIN 50017 KK (480 Stunden)

mit anschließender Beurteilung von Blasengrad, Haftfestigkeit (Gitterschnitt, Abreißversuch)

Bestimmung der Viskoelastizität durch die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA, Zugmodus)

Die Prüfung wurde an im Normklima gelagerten Filmen, an in Wasser gelagerten Filmen sowie an Filmen die bei 93 % rel. Luftfeuchte gelagert waren, durchgeführt.

Es wurde die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen durch die Plastifizierung der Filme bei Feuchteeinwirkung ermittelt.

Ergebnisse

Organische Polymere nehmen Wasser durch einen „Lösungsvorgang“ auf, was sich durch einen gleichmäßig ansteigenden Verlauf der Sorptionsisotherme darstellt [1].

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, steigt die Kurve bei den Beschichtungen auf Wasserbasis bei Messungen ab ca. 95 % rel. Luftfeuchte überproportional an.

Diese Anomalie ist ein Hinweis, dass ab hier Wasser in größeren Verbänden (Anreicherungen, Cluster [4]) nach einem anderen Mechanismus eingelagert wird. Dieser Effekt ist bei den Dispersionen am stärksten ausgeprägt.

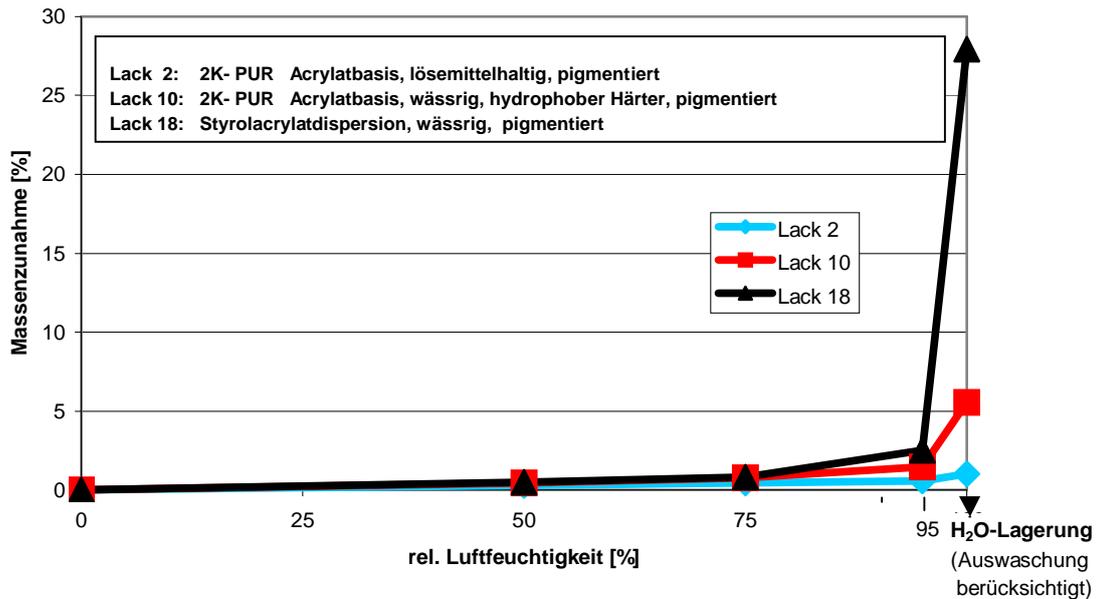
Bei den Beschichtungen auf Lösemittelbasis ist dagegen nur ein geringer Anstieg erkennbar.

Bei Konditionierung bis 95 % rel. Luftfeuchte und 23°C weisen Klarlackfilme meist eine höhere Sorption auf als die pigmentierten Filme.

Erklärbar ist dies durch den höheren Massenanteil des Bindemittels im Klarlack.

Bei der Wasserlagerung kehrt sich der Befund um. Es ist anzunehmen [4], dass sich hier relativ viel Wasser an Grenzflächen zwischen Pigment und Bindemittel einlagert.

**Abb. 1 Sorptionsisothermen bei 23 °C
Messungen an freien Filmen**



Bei den Beschichtungsstoffen auf wässriger Basis haben die hydrophoberen Varianten nicht immer die niedrigeren Sorptionswerte im Vergleich zu den hydrophileren Varianten.

Insgesamt betrachtet ist dieser Einfluß eher gering einzustufen.

Die pigmentierten Beschichtungsstoffe weisen nach Wasserlagerung bei 23°C die folgenden maximalen Sorptionen auf:

Beschichtungen auf Lösemittelbasis:	1 bis 2,5 %
2K-Beschichtung auf Wasserbasis:	3,8 bis 6,1 %
Beschichtungen auf Basis von Acryl-Dispersionen:	23,7 und 27,9 %

Korrelationen der Sorptionsisothermen mit :

Hafffestigkeit bei verschiedenen Feuchtebedingungen

Bei den pigmentierten Beschichtungen auf Stahl konnte keine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Hafffestigkeit und der Sorption festgestellt werden.

Es gab zwar eine Tendenz bei den Beschichtungen auf entfettetem Stahl, dass nach Wasserlagerung die Systeme eher schlechtere Hafffestigkeiten aufwiesen, als bei den Bedingungen mit niedrigeren Luftfeuchten [3].

Im Gegensatz dazu war besonders auffällig, dass die pigmentierten Dispersionen mit extrem hohen Wasseraufnahmen besonders gute Hafffestigkeit aufwiesen.

Bei einigen ausgewählten Beschichtungen auf wässriger Basis zeigte sich auf entfettetem Stahl eine gravierende Verbesserung der Haftung durch Zusatz eines Haftvermittlers.

Bei den meisten Beschichtungen zeigen sich unter den verschiedenen Feuchtebedingungen deutlich bessere Hafffestigkeitswerte auf gestrahltem Stahl. Einige der wasserbasierenden (hydrophilen) Beschichtungsstoffe verbesserten sich nicht.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß in Bezug auf die Hafffestigkeit die Höhe der Wasseraufnahme nicht entscheidend ist. Spezifische Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat spielen hier die entscheidende Rolle.

Auch die Erfahrung, dass die Substratvorbehandlung von Bedeutung für die Haftfestigkeit ist, konnte anhand unserer Untersuchungen an entfetteten bzw. gestrahlten Stahluntergründen gezeigt werden.

Salzsprühnebelprüfung

Diese Prüfung wurde nur an pigmentierten Beschichtungen auf gestrahltem Stahl durchgeführt. Nur die Dispersionsbeschichtungen wiesen im Vergleich zu den anderen Beschichtungen nach der Belastung Blasenbildung sowie punktuelle Durchrostung in der Fläche auf.

Nach dem Stand der Technik ist dies auf eine höhere Ionen-Durchlässigkeit der Dispersionsbeschichtungen zurückzuführen, von der wir annehmen, dass sie durch die extrem hohe Wasseraufnahme begünstigt wird.

Der Vergleich von Beschichtungssystemen auf Epoxidharzbasis zeigt, dass in Bezug auf Haftfestigkeit (Abreißversuch) und Unterwanderung trotz vergleichbarer Wasseraufnahme das hydrophilere wässrige System (auf Basis ionogen aufgebauter Härter) ungünstiger ist, als das hydrophobere wässrige System mit nicht-ionogenem Härter.

Am besten schneidet das lösemittelhaltige, pigmentierte Epoxidharz ab.

Die 2-K-Polyurethanbeschichtungen, die ohne Korrosionsschutzpigment rezeptiert waren, wiesen eine stärkere Unterwanderung bzw. Blasenbildung an der Verletzungsstelle auf. Auch hier sind das lösemittelhaltige PUR-System und zum Teil die hydrophober eingestellten wässrigen Beschichtungen etwas günstiger als die hydrophileren wässrigen Varianten.

Bei Prüfung der Haftfestigkeit (Abreißversuch) waren bei den 2-K-Polyurethanen keine großen Unterschiede aufgetreten.

Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Wasseraufnahme und der Beständigkeit in der Salzsprühnebelprüfung (Rostgrad, Blasengrad) konnte nur im Extremfall der Dispersionen im Vergleich zu den anderen Beschichtungsstoffen gefunden werden.

In Bezug auf die Haftfestigkeit konnte auch bei der Salzsprühnebelprüfung keine Korrelation mit der Sorption festgestellt werden.

Bestimmung der Viskoelastizität durch die Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA, Zugmodus)

Durch die Lagerung der freien Filme der Beschichtungstoffe bei 93 % rel. Luftfeuchte sowie in Wasser vor und während der DMA-Messungen verschoben sich die Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu der Messung an trockenen Filmen (im Normklima gelagert) zu niedrigeren Temperaturen.

Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur (Maximum des $\tan \delta$) konnte nicht mit der jeweiligen Wassersorption korreliert werden.

Wir gehen davon aus, dass in Abhängigkeit der Beschichtung nur ein Teil des eingelagerten Wassers zur Plastifizierung beiträgt.

Bei den 2K-Polyurethan-Beschichtungen wird bei Wasserlagerung die Glasübergangstemperatur der wässrigen Beschichtungen mit 21° bis 27°C (von T_g 50° bis 60°C auf 28° bis 34°C) stärker herabgesetzt als die des lösemittelhaltigen Systems mit 15° bis 17°C (vergleiche auch [4]).

Bei den 2-K-Epoxidharz-Beschichtungen sind kaum Unterschiede zwischen Beschichtungen auf lösemittelhaltiger und wässriger Basis erkennbar.

Die Glasübergangstemperaturen der Epoxidharze bleiben auch nach Wasserlagerung relativ hoch (50° bis 58°C, bei Ausgangswerten von 60° bis 72°C).

Die Dispersions-Beschichtungen haben schon im trockenen Zustand niedrige Glasübergangstemperaturen (um ca. 30°C) und, obwohl die Dispersionen hohe

Wasseraufnahme aufweisen, verändern sich diese durch die Wasserlagerung nur wenig (auf ca. 22° bis 28°C).

Literatur

- 1) H.Klopfer in Lehrbuch der Bauphysik, B. G. Teubner, Stuttgart 1997, S. 333 f.
- 2) W. Funke, U.Zorll, W.Elser, Farbe & Lack 72,1966, S. 311
- 3) H. Leidheiser, W.Funke JOCCA 70, 1987, S.121
- 4) W. Bosch, W. Funke, XX Fatipecc-Kongress, Nizza 1990, S. 131-133

Notizen

Sulfonathydrophilierte Polyisocyanate: die nächste Härtergeneration für wässrige Zweikomponenten-Polyurethanlacke

Martin Melchiors, Hans-Josef Laas, Markus Mechtel
Bayer MaterialScience AG, BU Coatings, Adhesives & Sealants, Leverkusen

Wässrige Zweikomponenten Polyurethanlacke haben sich in der Lackindustrie in vielen Anwendungsbereichen etabliert, z.B. in der industriellen Metall-, Kunststoff-

und Holzlackierung. Mit diesen Lacksystemen lassen sich bei niedrigem VOC-Gehalt Lackfilme mit einem von herkömmlichen, lösemittelhaltigen Zweikomponenten-Polyurethanlacken bekanntem Qualitätsniveau erzielen.

Im Unterschied zu lösemittelhaltigen Lacken handelt es sich bei den Zweikomponenten-Wasserlacken jedoch um mehrphasige Systeme, die durch mechanisches Rühren - je nach Beschaffenheit und Charakteristik des Systems ist für eine gute Filmoptik ein bestimmtes Maß an Scherenergie einzutragen - gut homogenisiert werden müssen. Die dazu notwendige Scherenergie kann durch den Einsatz hydrophiler Polyisocyanate als Härter auf ein Mindestmaß reduziert werden.

Am breitesten im Markt verbreitet sind dabei nichtionisch hydrophilisierte Polyisocyanate, die z.B. durch Umsetzung konventioneller Lackpolyisocyanate mit hydroxyfunktionellen Polyethern hergestellt werden können. Solche Produkte zeichnen sich durch hervorragende Dispergierbarkeit in wässrigem Medium aus. Man erreicht dadurch eine sehr feine Verteilung von Härter und Polyol im Lack, und dadurch nach Aushärtung ein homogenes Polyurethannetzwerk, das den Filmen ein hohes Eigenschaftsniveau verleiht. In der zweiten Generation solcher Härter wurde die Funktionalität (Isocyanatgruppen pro Härtermolekül) durch Einbau von Allophanat-Strukturen deutlich erhöht und damit die Beständigkeitseigenschaften der so vernetzten Filme weiter verbessert. Für einige Anwendungen bringen die in beiden Produkttypen enthaltenen Polyethersegmente gegenüber nicht hydrophilierten Polyisocyanaten allerdings Nachteile mit sich, wie z.B. geringere Härte, verlangsamte Trocknung und - je nach Prüfung - teilweise auch reduzierte Beständigkeitseigenschaften.

Mit der Entwicklung sulfonathydrophiler, ethergruppenfreier Polyisocyanate wurde eine neue Härtergeneration entwickelt, deren Eigenschaftsniveau dem der hydrophoben, niedrigviskosen Polyisocyanate sehr nahe kommt - das aber bei leichter Dispergierbarkeit in wässrigem Medium. Diese neuartigen Härter benötigen bei gleicher Dispergierbarkeit im Vergleich zu den Polyetherhydrophilierten Härtern deutlich weniger hydrophile Gruppen. Als Ergebnis findet man Wasserlacke mit schnellerer Trocknung, schnellerer Härteentwicklung und höherer Endhärte. Die erhaltenen Filme zeigen wie die Polyetherhydrophilierten Typen exzellente Filmoptik und Lösemittelbeständigkeiten. Insbesondere bezüglich Chemikalienbeständigkeit und gegenüber dem Eindringen färbender Flüssigkeiten wie z.B. Graffiti-Sprays- und Stiften oder auch Kaffee, Senf oder Rotwein haben die neuen Härter - bei hervorragender Dispergierbarkeit - Vorteile gegenüber den Polyetherhydrophilierten Polyisocyanaten.

Durch diese Eigenschaftskombination empfehlen sich die neuen sulfonathydrophilierten Härter für Anwendungen wie z.B. Graffiti-resistente Klar- und Decklacke im Großfahrzeug- und Industrielackbereich, hochbeständige Klarlacke in der Automobilerst- und reparaturlackierung sowie für hochwertige Möbellacke. Das Eigenschaftsprofil dieser Härter lässt sich durch die eingesetzte Isocyanatbasis und die Hydrophilie steuern; zusätzlich trägt die gute Verträglichkeit mit niedrigviskosen hydrophoben Polyisocyanaten dazu bei, ein solch breites Anwendungsspektrum zu ermöglichen.

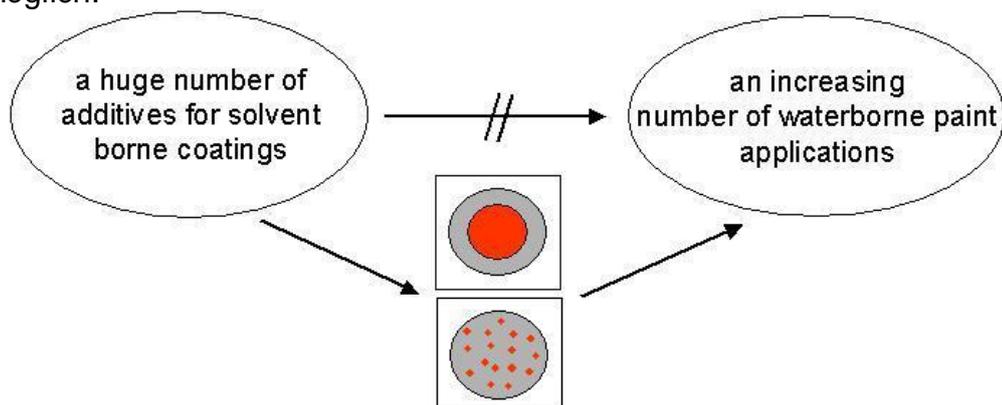
Notizen



Wasserunlösliche Additive für wässrige Lacke – ein Widerspruch ?

Delphine Renoux, Wolfgang Peter, Carsten Schellenberg
Ciba Spezialitätenchemie AG
Coating Effects Segment
Postfach, CH – 4002 Basel, Schweiz

Die Anzahl wasserbasierender Lackformulierungen steigt stetig. Auf der anderen Seite gibt es bereits eine Vielzahl von Additiven, welche für lösungsmittelbasierende Systeme entwickelt wurden. Die direkte Verwendung dieser meist hydrophoben Verbindungen (z. B. Lichtschutzmittel) in wasserbasierenden Lackformulierungen ist nicht möglich.



Der Zugang zu den Methoden der Heterophasenpolymerisation - wie zum Beispiel die Emulsionspolymerisation - ermöglicht die Herstellung wasserbasierender Produktformen hydrophober Additive. Dies führt zu einem sehr breiten Einsatz dieser Additive in lösungsmittel- und wasserbasierenden Lackformulierungen.

Der Lichtschutz von z. B. Holzsubstraten gegen Verfärbung bzw. Rissbildung konnte in verschiedenen Lacksystemen unter der Verwendung der entwickelten Produktform eines UV-Absorbers signifikant verbessert werden.

Notizen

Strukturierte Copolymere als Netz- und dispergiermittel

Bernd Göbelt, Sabine Johann und Petra Della Valentina
BYK-Chemie GmbH
Abelstrasse 45, 46483 Wesel, Germany

Von einem Netz- und Dispergiermittel wird heute ein komplexes Eigenschaftsprofil gefordert. Um diesen Erfordernissen gerecht zu werden sind moderne Netz- und Dispergiermittel strukturierte Polymere. Für die wichtige Klasse der Polyvinylverbindungen konnte erst mit der Entwicklung kontrollierter, lebender Polymerisationsverfahren dieses Kriterium hinreichend erfüllt werden. Diese gesteuerten Polymersynthesen eröffnen nicht nur den Zugang zu einer Vielzahl von Polymerstrukturen, sondern bieten auch die Möglichkeit die Polymereigenschaften gezielter als bisher auf ihre Erfordernisse anzupassen.

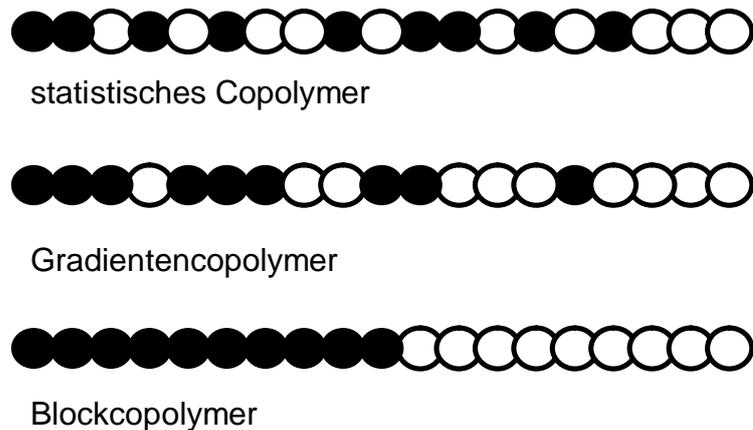


Abbildung 1: Verschiedene lineare Polymerstrukturen

Netz- und Dispergiermittel, aufgebaut aus linearen, strukturierten Copolymeren, zeigen ein charakteristisches, von der Polymerstruktur abhängiges Eigenschaftsprofil. Hierbei nehmen Gradientencopolymere nicht nur strukturell eine Mittelstellung zwischen statistischen Copolymeren und AB-Blockcopolymeren ein, sondern vereinen auch Eigenschaften dieser beiden Copolymerstrukturen.

Zur Synthese der verschiedenen statistischen Copolymeren, Gradientencopolymeren und AB-Blockcopolymeren wurden als Polymerisationstechnologien freie radikalische Polymerisation, GTP (Group Transfer Polymerization), ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) und NMP (Nitroxyl Mediated Polymerization) genutzt. Wird die gleiche Polymerstruktur mit unterschiedlichen Polymerisationsverfahren aufgebaut, so zeigen sich überraschenderweise Differenzen in den Netz- und Dispergier-eigenschaften der Polymere. Offensichtlich werden durch die verschiedenen Polymerisationstechnologien unterschiedliche Mikrostrukturen in den Polymeren, d.h. eine andere Reihenfolge der Monomere in den Polymerketten, realisiert.

Die Herstellung einer Pigmentdispersion kann aus Sicht des Netz- und Dispergiermittels in zwei Teilschritte aufgeteilt werden. Im ersten Schritt muß das Netz- und Dispergiermittel die Pigmentoberfläche benetzen und das Pigment dispergieren. Im zweiten Schritt wird die Reagglomeration der Pigmente mittels Umhüllung der Pigmentteilchen und Ausbildung einer sterischen oder elektrostatischen Stabilisierung verhindert.

Statistische Copolymere benetzen die Pigmentoberflächen schnell, führen aber zu Pigmentpräparationen mit einer hohen Viskosität. Diese hohe Viskosität kommt durch eine Netzwerkbildung der Pigmentpartikel mit den Netz- und Dispergiermittelpolymeren zustande. Dieser Effekt, der auch als „kontrollierte Flokkulation“ bezeichnet wird, kann gegen Absetzen von Pigmentteilchen genutzt werden. Pigmentdispersionen, die mit Blockcopolymeren hergestellt werden, zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität und niedrige Viskosität aus. Da Blockcopolymere gerade bei großen Polaritätsunterschieden zwischen den einzelnen Polymerblöcken zu Mizellenbildung neigen, zeigen sie nicht immer ein schnelles Benetzungs- und Dispergierverhalten. Gerade bei der Herstellung von wässrigen Pigmentdispersionen kann durch die Mizellenbildung ein Benetzen der Pigmente unterbleiben. Diesen Nachteil können Gradientencopolymere durch ihren fließenden Übergang der Eigenschaften ausgleichen. Sie zeigen die Kombination eines schnellen Benetzungsverhalten - wie statistische Copolymere - mit einer guten Stabilisierung der Pigmentdispersion - wie Blockcopolymere.

Notizen

Neuer methodischer Ansatz zur Charakterisierung des Basislack/Klarlack-Systems

Thadeus Schauer¹, Andrzej Miszczyk^{1,2}

¹Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V., Stuttgart

^{1,2}Postdoc im FPL, Technische Universität Gdansk

Dem Basislack/Klarlack-Teil des gesamten Automobillackaufbaus werden wichtige Funktionen zugeordnet, wie Farbgebung, Barriere-, UV- und Kratzschutz. Um diese Funktionen zu erfüllen, müssen sowohl der Basislack und Klarlack einzeln als auch als System incl. Grenzphase eine gute Beständigkeit und Haltbarkeit aufweisen. Bei einem methodischen Ansatz zur Charakterisierung dieses Systems können sowohl das gesamte System integral aber auch die einzelnen Schichten und die Grenzphase auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Da die Grenzphase eine kritische Stelle darstellt, ist ihre Charakterisierung besonders wichtig und zugleich wegen dem schlechten Zugang herausfordernd. Solche Eigenschaften wie die Basislack/Klarlack-Haftfestigkeit, Delaminationsrestenz und damit zusammenhängende Wasser-, Elektrolyt- und UV-Beständigkeit sowie innere Spannungen sind die wichtigsten Charakteristika dieser Grenzphase.

Um beschleunigt die Eigenschaften der Basislack/Klarlack-Grenzphase testen zu können, müssen eine adäquate Belastung sowie eine geeignete Detektionsmethode eingesetzt werden, um die Änderungen in der Grenzphase quantitativ ermitteln zu können.

Dem neu entwickelten Schnellverfahren zum Vorabtesten und Screening von Basislack/Klarlack-Systemen liegt ein Konzept einer Vorbelastung von

Beschichtungen bei erhöhter Feuchtigkeit und Temperatur der Umgebung zugrunde. Zur Realisierung dieser Vorbelastung wird eine Vorrichtung verwendet, die es ermöglicht, die Beschichtung den Temperaturänderungen zu unterwerfen und gleichzeitig mit definierter Feuchtigkeit zu belasten. Dies lässt sich z.B. durch Einsatz von gesteuerten IR-Strahler sowie Aussetzen der Lackoberfläche einer definierten feuchten Atmosphäre, wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, erreichen. Zur Detektion der Änderungen in der Grenzphase wird die Impedanzspektrometrie eingesetzt und die Messungen unter Nutzung zweier Mikroelektroden durchgeführt.

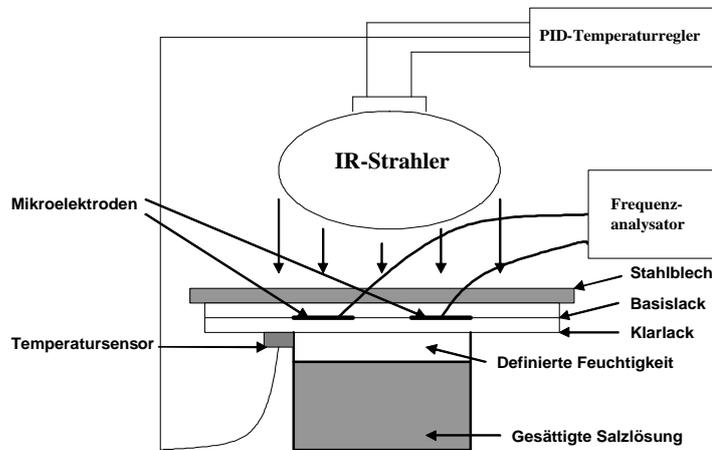


Abb. 1 Schematische Darstellung der Messvorrichtung zur beschleunigten Untersuchung von Basislack/Klarlack-Systemen

In Abb. 3 sind beispielhaft die Impedanzspektren für ein Basislack/Klarlack-System beim Übergang von einer Belastung bei 43 % r.F. zu 97 % r.F. und zurück zu 43 % r.F. dargestellt.

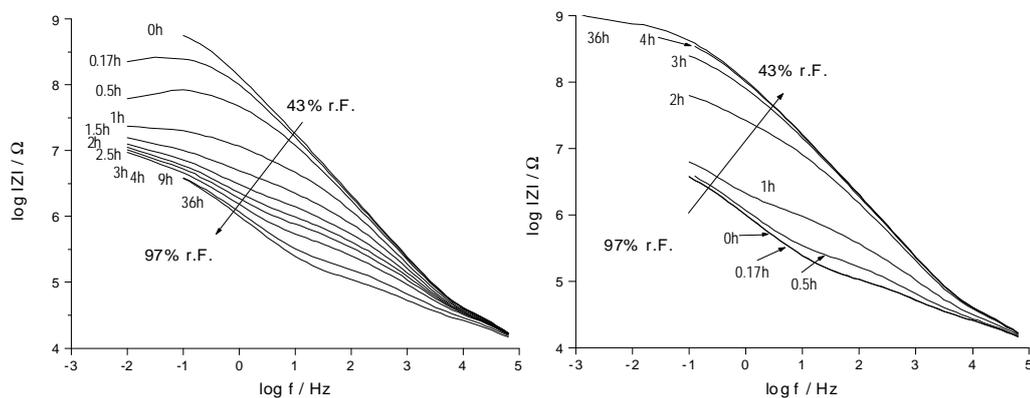
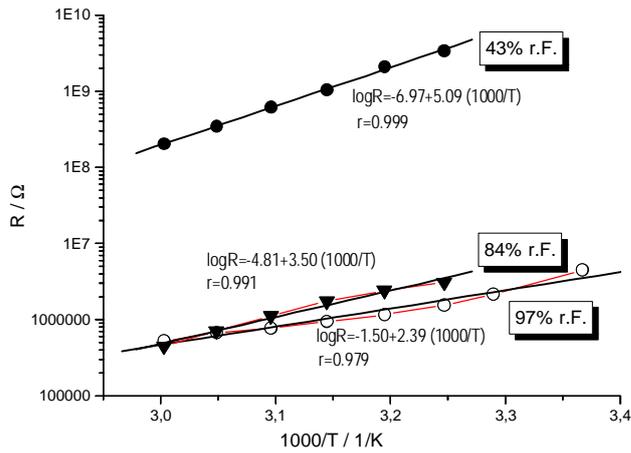


Abb. 2 Impedanzspektren für ein Basislack/Klarlack-System beim Übergang von 43 % r.F. zu 97 % r.F. und zurück zu 43 % r.F.

Es ist ersichtlich, dass die Impedanzmessungen sehr sensibel auf die Diffusion von Wasser in die Beschichtung reagieren und zeigen, dass der Klarlack relativ rasch mit Wasser durchpenetriert wird, wobei der Wassertransport grundsätzlich reversibel ist. Variiert man die Temperatur, besteht die Möglichkeit, Arrhenius-ähnliche Abhängigkeiten des Beschichtungswiderstands von der Temperatur aufzunehmen und aus deren Neigung auf die Wassermobilität in der Grenzphase Basislack/Decklack zu schließen (s. Abb. 3).



Relative Feuchtigkeit / %	Neigung R(1/T) (EIS)	Trenndruck / bar (Blisterstest)
43	5.09	640
84	3.50	320
97	2.39	210

Abb. 3 Arhenius-Kurven für die Grenzphase eines Basislack/Klarlack-Systems und Vergleich des Trends der Kurvenneigung und der Zwischenschichthaftfestigkeit

Im weiteren Schritt können diese Werte mit der Haftfestigkeit der beiden Lackschichten in Verbindung gebracht werden. Direkte Messungen mit dem Blisterstest zeigen den gleichen Trend wie die Neigung der Arhenius-Kurven. Damit bietet sich eine Option, Impedanzmessungen in der Grenzphase zur Schnellbewertung der Güte der Beständigkeit des Basislack/Klarlack-Systems zu verwenden.

Notizen

Neue Konzepte und Technologien in der Strahlenhärtung

Dr. Thomas Stährfeldt
CIBA Spezialitätenchemie AG
Basel, CH

Zusammenfassung

Während die Technologie der Strahlenhärtung bis in die 1990-er Jahre hinein von einem starken „Technology-push“ gekennzeichnet war, wandelte sich die Entwicklung im vergangenen Jahrzehnt zu einem eindeutigen „Market-pull“. Dabei wurden massgeschneiderte Photoinitiatoren entwickelt, welche den gewachsenen Ansprüchen der Industrie genügen konnten. In der Zukunft wird sich die UV-Härtungs-Technologie insbesondere auf Basis von „integrierten Lösungen“ weiter durchsetzen. Dabei wird das Zusammenspiel von Strahlungsquelle, Applikationsapparatur, Lacksystem und Photoinitiator als Gesamtkonzept begriffen. Erfolgreiche Anbieter werden in der Lage sein, die Technik ganzheitlich zu steuern und Problemlösungen aus einer Hand anzubieten.

Innovative Ideen entwickeln sich oft auf Basis von individuellen Inspirationen. Wesentlich häufiger jedoch entwickeln sie sich aus einem zufälligen oder organisiert ablaufenden Gedankenaustausch zwischen mehreren Individuen, die eine komplementäre Expertise besitzen. Eine solche „synergistische“ Ideenentstehung bietet oft den grösseren Erfolg, insbesondere wenn die Individuen aus der Erfahrung sich ergänzender Wissensgebiete schöpfen können. Grosse forschende Unternehmen können diesen Weg der Ideenfindung in einer formalisierten und organisierten Form durchführen. Technologische Entwicklungen, welche den Bedürfnissen einer spezifischen Industrie effizient begegnen, entstehen darüber hinaus oft aus dem Zusammenspiel von Individuen unterschiedlicher Unternehmen. Dies kann am Beispiel der UV-Härtungstechnologie gezeigt werden, deren Entwicklung in weiten Bereichen vom Zusammenspiel von Experten aus ganz verschiedenen Industriezweigen gekennzeichnet war. Dabei waren Fachleute aus der Lampenindustrie, von Harzproduzenten, Lackherstellern, Hochschulinstituten und von Additivherstellern beteiligt.

In den ersten Jahren der Strahlenhärtung war die Technologie in der Lackindustrie von einfachen Photoinitiator-Strukturen dominiert. Diese Verbindungen mussten vor allem die effiziente Aushärtung der damals neuartigen Lacksysteme gewährleisten. Die Entwicklung der letzten 10 Jahre konzentrierte sich dann auf die Entwicklung spezieller Photoinitiatoren, die den gewachsenen Anforderungen in bezug auf minimierte Vergilbung, Geruchsbelastung, Flüchtigkeit, Sauerstoffinhibierung und maximierter Verarbeitungsgeschwindigkeit nachkommen konnten. Eine besondere Herausforderung stellten die Aushärtung pigmentierter Lacksysteme und die effiziente Anwendung der UV-Strahlenhärtung auf dreidimensionalen Objekten dar. Auch diese Aufgaben konnten erst durch das effiziente Zusammenspiel von Experten verschiedener Industriezweige gelöst werden.

In Zukunft wird die UV-Härtung mehr und mehr mit komplementären Technologien verknüpft. So eröffnet beispielsweise die Ergänzung der radikalischen Photohärtung mit dem Prinzip der photolatenten Säuren und Basen der UV-Härtungstechnologie weitere Dimensionen. Besondere Möglichkeiten eröffnet die Strahlenhärtung auch bei der Erzeugung speziell kratzfester Oberflächen – ein immer wichtigerer Gesichts-

punkt. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass sich diejenigen Unternehmen besonders erfolgreich durchsetzen werden, die das Zusammenspiel der unterschiedlichen Disziplinen auf allen Ebenen beherrschen.

Notizen

Methode zum Ranking von Buntpigmenten für den Einsatz in UV-härtbaren Lacken

T. Frey, M. Biehler, K. Graf, A. Lazarus, K. Menzel
BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, Germany

Buntpigmente können durch ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung die Durchhärtung von UV-härtbaren Lacksystemen entscheidend beeinflussen. Streuung und Absorption an den Pigmentpartikeln führen dazu, dass nur ein reduzierter Anteil der einfallenden Strahlung die tieferen Lagen der zu härtenden Lackschicht erreicht. Dies kann eine ungenügende Vernetzung der Lackunterseite und damit Haftungsverlust an der Grenzfläche zum Substrat zur Folge haben.

Eine bekannte Möglichkeit, den Einfluss der Buntpigmente auf die UV-Härtung eines pigmentierten Lackes quantitativ zu erfassen und damit die Wahrscheinlichkeit für eine ausreichende Durchhärtung bis zum Untergrund abzuschätzen, besteht darin, die Transmission von UV-Strahlung durch pigmentierte Lackschichten auf einem UV-transparenten Substratmaterial direkt zu messen.

Wir zeigen zunächst die Ergebnisse von Transmissionsmessungen, bei denen auf die Filmherstellung verzichtet wurde und stattdessen Suspensionen der betrachteten Pigmente in Ethylenglykol, eingefüllt in 1mm-Küvetten, untersucht wurden. Gemessen wurde die integrale Vorwärts-Transmission, d.h. die Summe aus gerichteter Transmission und der über den Halbraum integrierten vorwärts gestreuten Transmission. Wir verzichten auf die Detektion der Rückwärtsstreuung, da sie im Falle der UV-Härtung eines Lackfilms nicht zur Durchhärtung an der Grenzfläche zum Substrat beiträgt. Tatsächlich kann die integrale Vorwärts-Transmission, gemittelt über einen relevanten UV-Wellenlängenbereich, mit der Durchhärtung an der Unterseite eines bestrahlten UV-Lackfilmes korreliert werden.

Da optische Spektren von Buntpigmenten im ~~Sichtbaren~~-sichtbaren und im nahen UV-Bereich im allgemeinen keine schmalbandigen Strukturen aufweisen, können grundsätzliche Trends der UV-Transmission von Buntpigmenten aus ihrem Farbton abgeleitet werden:

Gelbpigmente absorbieren blaues Licht. Die Ausprägung dieser Eigenschaft im Blauen setzt sich in den UV-Bereich fort: Farbstarke Gelbpigmente sind nicht nur im Blauen hoch-absorptiv, sondern absorbieren auch im UV-Bereich stark und behindern damit die UV-Härtung. Farbschwache Pigmente und Pigmente mit geringer Brillanz lassen dagegen größere Anteile von blauem Licht, und somit auch von UV-Strahlung transmittieren.

Grünpigmente absorbieren ebenfalls blaues Licht, und auch hier setzt sich das Absorptionsverhalten ~~ins~~-im UV-Bereich fort. Für die Farbstärke gilt die gleiche Betrachtung wie für Gelbpigmente.

Rotpigmente absorbieren Grün und Blau. Viele Rotpigmente zeigen ein im Blauen beginnendes und zum UV-Bereich hin anwachsendes Transmissionsfenster – ein Vorteil für die UV-Härtung. Den visuellen Anteil eines solchen Fensters erkennt man am Blaustich des Rot-Farbtone.

Blaupigmente sind naturgemäß transparent für blaues Licht. Diese Transparenz kann aber insbesondere für hochbrillante Blaupigmente zum UV hin sehr schnell verlorengelien, so dass die UV-Transmission sehr sensibel von der genauen Wellenlängenlage und Form der Blautransmission abhängt: rotstichige Blautöne und solche mit geringer Brillanz lassen mehr UV-Transparenz erwarten als grünstichige und hoch-chromatische Pigmente.

Aus dieser Zusammenstellung könnte man nun ableiten, dass organische Buntpigmente, die vorzugsweise hohe Brillanz und Farbstärke besitzen, schwieriger durchzuhärten sind als die i.allg. farbschwächeren und weniger chromatischen anorganischen Pigmente. Dieser Zusammenhang ist aber nur dann richtig, wenn man pigmentierte Schichten mit gleicher Pigmentkonzentration betrachtet.

In der Praxis besteht das Ziel jedoch darin, einen gewünschten Farbeffekt mit bestimmten koloristischen Eigenschaften zu erzeugen. Dabei werden organische Pigmente wegen ihrer höheren Farbstärke ~~auf~~-in geringerer Konzentration eingesetzt als anorganische, was sich positiv auf ihre UV-Transparenz auswirkt. Damit wird deutlich, dass die Eignung eines Buntpigmentes für die UV-Härtung mit seiner zur Erreichung der visuellen, koloristischen Eigenschaften notwendigen Einsatzmenge zusammenhängt. Die koloristischen Eigenschaften des Buntpigmentes wie Farbton, Farbstärke, Deckvermögen und (visuelle) Transparenz sind Folge seines spektralen Streu- und Absorptionsvermögens.

Wir haben das spezifische Streu- und Absorptionsvermögen von Buntpigmenten im visuellen und im UV-Spektralbereich ermittelt. Damit können wir Remission und Transmission einer pigmentierten Lackschicht in diesem Spektralbereich berechnen und erhalten damit die UV-Transmission in direkter Abhängigkeit von der Koloristik.

Diese Simulation des Pigmentverhaltens eröffnet uns die Möglichkeit zum Ranking beliebiger ~~Pigmente oder~~ Pigmentierungen, die zur Erreichung einer gewünschten koloristischen Wirkung geeignet sind. So kann z.B. aus einer Vielfalt von Rezept-Ergebnissen einer Farbrezepturberechnung das für die UV-Härtung am besten geeignete Rezept identifiziert werden. Da in die Simulation auch das Beleuchtungsspektrum einbezogen wird, kann eine Auswahl aus verschiedenen Pigmentierungen spezifisch für die vorhandene UV-Quelle getroffen werden. Umgekehrt findet man zu einer gegebenen Pigmentierung den am besten geeigneten UV-Lampentyp.

Die Simulation kann in guter Näherung Grenzbedingungen ermitteln, für die noch ausreichende Durchhärtung bis zum Untergrund zu erwarten ist, z.B. die maximale Pigment-Konzentration oder die maximale Schichtdicke.

Notizen

Einfluss der Vernetzung UV härtbarer Beschichtungen auf Kratzfestigkeit, Härte und Flexibilität

Nick Gruber*, Yvonne Heischkel*, Reinhold Schwalm*, Michael Kutschera*, Erich Beck+, Harald Larbig+, Klaus Menzel+
BASF AG, Polymerforschung*, Performance Chemicals+,
67056 Ludwigshafen, Deutschland

Strahlungshärtbare Beschichtungen basierend auf Polyether-, Polyester- oder Urethanacrylaten eröffnen ein breites Eigenschaftsspektrum. Die mechanischen Eigenschaften von UV gehärteten Beschichtungen, wie Kratzfestigkeit, Härte und

Flexibilität, hängen hauptsächlich von der verwendeten Chemie und der resultierenden Netzwerkdicke ab. Polyesteracrylate kombinieren gute Abrasionsbeständigkeit mit hoher Zähigkeit, wohingegen Polyetheracrylate oder Urethanacrylate Filme mit hoher Flexibilität und Elastizität ermöglichen. UV härtbare Beschichtungen mit hoher Flexibilität und Abriebsbeständigkeit werden für eine Vielzahl von Anwendungen benötigt. Die mechanischen Eigenschaften werden vor allem durch die effektive Kettenlänge zwischen den Vernetzungspunkten und die Glasübergangstemperatur beeinflusst. Im Allgemeinen gilt, je niedriger die Netzwerkdicke ist, umso flexibler ist der Film, d. h. also die effektive Kettenlänge ist hoch. Die höchste Flexibilität lässt sich mit nicht vernetzten Systemen erzielen. UV härtbare Urethanacrylate haben sich als vielseitige Rohstoffe für Coatings etabliert. So lässt sich die Flexibilität eines Urethanacrylates durch Erhöhung des linearen Molekulargewichts zwischen den Vernetzungspunkten steigern. Erörtert wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung und Vernetzungsdichte von UV härtbaren Beschichtungen auf die mechanischen Eigenschaften, wie Kratzfestigkeit, Härte und Elastizität sowie die Optimierung der Systeme im Hinblick auf diese Eigenschaften. Neben dem chemischen Aufbau gehören die Glasübergangstemperatur und die elastisch wirkende Kettenlänge zwischen den Vernetzungsstellen zu den Faktoren, die die mechanischen Eigenschaften von Beschichtungen am stärksten beeinflussen. Charakterisiert werden die mechanischen Eigenschaften verschiedener Typen UV gehärteter Beschichtungen hinsichtlich Kratzfestigkeit, Härte und Flexibilität. Darüber hinaus werden Ergebnisse von Nano-Indentationsmessungen als vielversprechendem Werkzeug zum Evaluieren der physikalischen Filmeigenschaften von Beschichtungen vorgestellt.

Notizen

IR-Trocknung von weißen Lacken

A.Huber
Merck KGaA, Darmstadt

Infrarot-Trocknung wird bei vielen Anwendungen zur Verbesserung der Trocknungszeit und Reduzierung der Prozesskosten immer wichtiger. Ein Hauptfaktor zur Beeinflussung der Trocknungszeit ist die Absorption von Lack, die wiederum von den verwendeten Pigmenten abhängt. Allgemein gesagt : Schwarz absorbiert mehr Infrarot als Weiß. Dies kann folglich - verglichen mit Schwarz - zu einer längeren Trocknungszeit für Weiß führen.

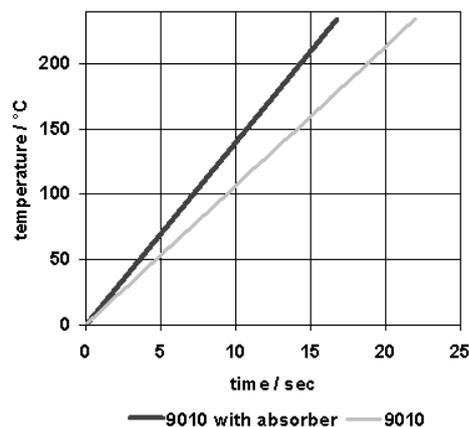
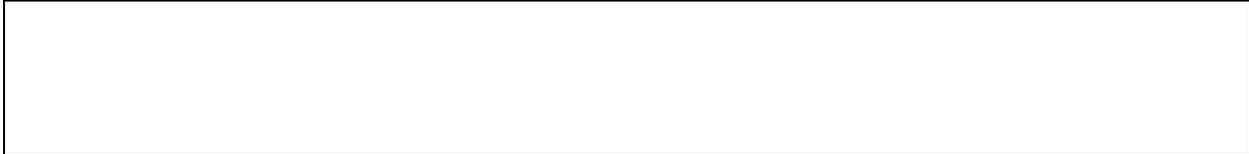


Abb. Aufheizkurve eines RAL 9010 Pulverlackes mit und ohne Absorber Pigment

Bei Verwendung eines neu entwickelten Absorberpigments kann die Trocknungszeit einer weißen oder hellen Farbe wesentlich reduziert werden. Die Folge sind höhere Durchlaufzeit und dadurch niedrigere Kosten und reduzierter Energieverbrauch.

Notizen



UV Curing Systems for Automotive Refinish Applications

H. Löffler, S. Kernaghan, J. P. Stropp, H. Thomas, U. Wolff
DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG
Wuppertal, Germany

UV curing systems have been successfully introduced into a lot of market segments such as printing inks and wood coatings. Especially for automotive OEM applications UV curable clearcoats will be important to improve scratch resistance. [1]. On the other hand UV curing of automotive refinish coatings is a powerful tool to enable a fast curing process and improve the productivity of the coating [2, 3, 4].

The development of an UV curing refinish primer system is a new pathway for automotive refinish applications. Combined with UV curing equipment based on flash light technology a high performance is reached. The UV equipment generates UV flashes in a very short interval with high intensity and energy. Also a homogenous UV light distribution is realized to cure 3-dimensional objects. This perfected procedure specially designed for spot repair applications enables a UV curing time in less than 30 seconds. The time of the complete repair process can be reduced by up to 50% compared with conventional primer process. This UV refinish primer can be applied on different surfaces such as bare steel, aged coatings or plastics. It is compatible under all conventional base coats and shows good adhesion and sandability.

For the research and development of UV coatings the visualization of the reaction grade and speed of the UV induced radical polymerization is important. For these investigations the FTIR-Real-Time Measurement is a powerful tool and is well used [5]. However the skillful combination of the IR and new UV flash light equipment leads to application oriented UV curing conditions. The double bond of such UV coatings shows characteristic absorption in the IR-spectrum. The decrease of the double bond content shows the effectiveness of the radical polymerization. To get such data in real-time during the curing it is necessary to measure in a very short scan time. Additionally the IR radiation also produced by UV sources has to be avoided. With some specially adapted equipment it was even possible to use the very intense UV flash light. By varying the number of UV flashes, it is possible to determine the effectiveness of the polymerization reaction and the influence of the oxygen inhibition as a function of UV-intensity. An indication of the reaction speed is also given.

In the future UV refinish coatings will become established in automotive refinish applications. The challenge will be to combine the new UV flash light technology with the various automotive refinish coating applications. Importantly the UV coatings can be formulated at high and even 100 % solids, which improves the Eco-Efficiency and reduces VOC.

[1] J. Muhle, T. Fey, M. Wulf, Farbe & Lack, 2003, 10, 18.

- [2] W. Diener, P. Klostermann, F. J. Krumpolt, C. Kurz, K. Maag, H. U. Simmrock, W. Lenhard, Eur. Patent Appl. EP 0826431.
- [3] K. Maag, H. Löffler, W. Lenhard, Eur. Patent Appl. EP 1032474.
- [4] K. Maag, H. Löffler, W. Lenhard, Progr. Org. Coat., 2000, 40, 93.
- [5] C. Decker, Macromol. Rapid Commun., 2002, 23, 1067.

Notizen

Von der industriellen bis zur handwerklichen Anwendung mit UV-A-Lacksystemen?

Holger Mundstock, Diethelm Rappen, Jörg Schmitz, Jan Weikard
Bayer MaterialScience, Leverkusen

Zur industriellen Beschichtung von meist flächigen Substraten im Möbel-, Parkett-, Folien und Elektronikbereich sind UV-härtende Lacke seit Jahren etabliert. Bei extrem kurzen Aushärtungszeiten führen solche VOC-armen Systeme zu hochwertigen Beschichtungen.

Zum Schutz des Verarbeiters vor der energiereichen UV-Strahlung können solche Prozesse nur in industriellen Anlagen mit speziellen Schutzvorrichtungen eingesetzt werden. Das größte Gefährdungspotential geht dabei von der UV-C und der UV-B-Strahlung aus, die Verwendung reiner UV-A-Strahlung ist z.B. im Klebstoffbereich bereits realisiert. So ist auch die Verwendung von UV-A-Strahlung zur Aushärtung von Lacksystemen in kleinindustriellen Anwendungen bis hin zur professionellen Autoreparatur denkbar.

Der Vortrag geht auf die Probleme und Lösungsmöglichkeiten bei der Entwicklung von UV-A härtenden Metall-Grundierungen, Füllern und Klarlacken ein. Dabei steht bei allen UV-A härtenden Beschichtungen die Überwindung der oberflächlichen

Inhibierung durch den Luftsauerstoff im Mittelpunkt. Neben der Wahl der geeigneten UV-A-Lampe und des Fotoiniatorsystems ist hier eine optimierte Lackformulierung sowie der Einsatz möglichst reaktiver Bindemittel entscheidend. Bei der Entwicklung von Grundierungen sind darüber hinaus eine hervorragende Metallhaftung sowie gute Schleifbarkeit Grundvoraussetzungen. Eine solche Grundierung sollte aber auch gute Flexibilität (Steinschlagschutz) und Langzeitbeständigkeit bieten.

Im Klarlackbereich stehen neben der guten Oberflächenhärtung (Kratzfestigkeit) die Wetter-, Vergilbungs- und Lösemittelbeständigkeit im Mittelpunkt. Als besondere Herausforderung erweist sich der Aufbau eines Netzwerkes, das hohe Härte bei guter Flexibilität in sich vereint. Hier bietet ein neues Konzept mit einer Kombination aus sehr flexiblen, sehr harten und hochfunktionellen Bindemitteln einen Lösungsansatz. Auch das Ziel, besonders festkörperreiche Klarlacke zu entwickeln, kann nur durch den Einsatz neuartiger UV-Bindemittel erreicht werden.

Die im ersten Teil beschriebenen Lacksysteme sind vor allem für kleinflächige Lackierungen (Spot Repair) geeignet, da in Schattenbereichen keine Härtung eintritt. Hier können Dual Cure Systeme mit zusätzlicher NCO-OH-Vernetzung Abhilfe schaffen. Die bislang bekannten Systeme benötigen aber sehr energiereiche UV-Strahlung und/oder höhere Vernetzungstemperaturen. Ein neuartiges Dual Cure Konzept auf Basis sehr reaktiver Bindemittel mit hervorragender physikalischer Trocknung wird vorgestellt. Solche Klarlacke können mit einer UV-A-Lampe in 2-3 Minuten ausgehärtet werden und selbst in Schattenzonen sind Staubtrocknungszeiten von unter 30 Minuten möglich.

Notizen

Greener, Cleaner, Better - Innovative Powder Solutions

Volker Rekowski
Dupont Performance Coatings, Wuppertal

Over the last 35 years the Powder Coating Industry is the most steadily and fastest growing coating technology in the world. Many good reasons account for this success. Powders are VOC free, easy and robust to apply, with very high efficiency, easy and nearly 100% recycling is standard, show reduced health hazards compared to liquid paint chemistries, a wide range of finishes is available and powders do offer the customer favourable economics.

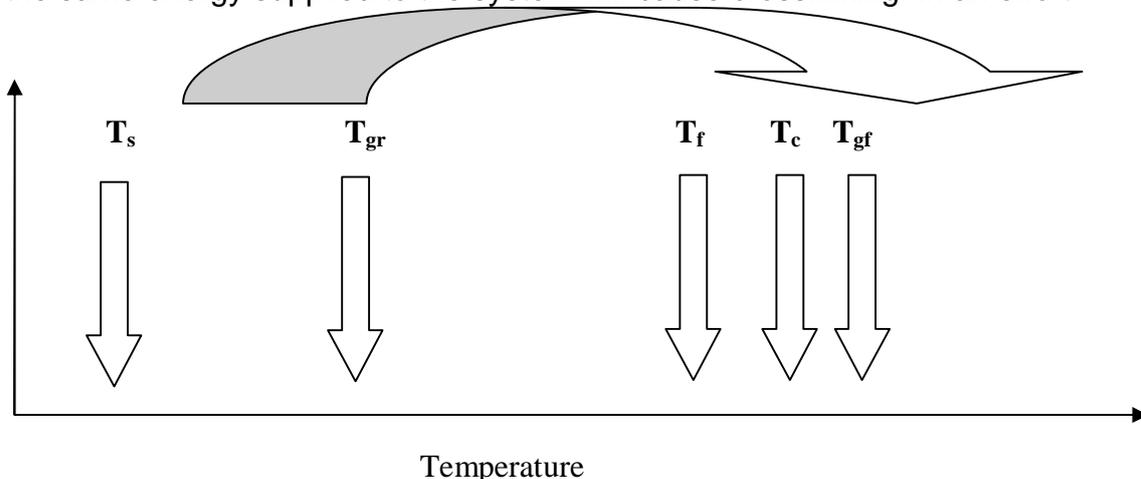
Never the less certain areas of the coating industry do today still show a small degree of conversion towards the use of highly environmentally friendly powder systems. The latest innovations like lower baking temperatures, faster curing technologies and systems with better flow and overall performance will accelerate the conversion and revolutionize the coating industry.

Notizen

Structure-Property Relationships in Powder Coatings; Time-Temperature-Particle Size Transformation (TTPST) and Their Effects on the Extent of Crosslinking and Adhesion

Marek W. Urban
The University of Southern Mississippi
School of Polymers and High Performance Materials
118 College Drive, PO Box 10076
Hattiesburg, MS 39406

Thermal and chemical properties play a key role in powder technologies wherein they synergistically influence film formation and film properties. If one considers a powder resin with a given glass transition temperature (T_{gr}) relatively close to ambient conditions, or storage temperature T_s , segmental motion of macromolecular segments resulting from relatively small differences between the T_{gr} and T_s will result in a slow, but certain crosslinking of the resin before it has been applied. Similar attributes will occur when the reactivity of a crosslinker is too high at lower temperatures thus resulting in partial crosslinking. These requirements impose a time-temperature crosslinking window on powder coating systems such that the T_{gr} is usually 40oC above a maximum T_s , giving roughly the T_{gr} of about 80oC. The next question is the relationship between the temperature of crosslinking (or curing, T_c) and the temperature at which particles may flow (T_f). As one would anticipate, the most advantageous scenario would be when the T_f is lower than the T_c , so the deposited powder particles adequately flow before crosslinking reactions take place. During crosslinking reactions the T_{gr} increases as crosslinking increases to reach the final value of the T_g of the crosslinked film (T_{gf}) and if the buildup molecular weight is too fast with the respect of crosslinking reactions, chemical reactions are inhibited due to limited mobility of the reactive groups, thus slowing down the crosslinking process and ultimately leading to significant adverse effects on surface properties. In reality, however, when energy is supplied to the system, the size of the particles and their thermal properties will determine the kinetics of melt and flow. At the same time the same energy supplied to the system will cause crosslinking. In an effort



further develop limited understanding of film formation processes in powder coatings and correlate with powder particle morphological features, the concept of the time-temperature-particle size transformation (TTPST) was developed and provides a unique relationship between thermal and chemical processes in powder coatings. The TTPST concept provides specific correlations between the particle size, adhesion, and molecular level pigment-resin interactions in the context of curing kinetics and structure-property relationships. Specific systems that will be discussed include crosslinking of epoxy-modified phenol novolac (EPN) as well as polyester/epoxy powder coatings and the effect of the particle size, pigment surface modifications, and adhesion.

Notizen

Warum nicht Abspalter freie Blockierungsmittel für 1K-Systeme?

Christoph Gürtler, Michael Schelhaas, James Rawlins
Bayer MaterialScience, Leverkusen

1K-PUR Lacksysteme sind in der Lackindustrie weit verbreitet und werden aufgrund der einfachen Applikationstechnik und der guten Lackeigenschaften gerne genutzt. Den gängigen Systemen ist gemeinsam, dass das Blockierungsmittel oder eine weitere Komponente abgespalten wird. Dies ist ökologisch nicht wünschenswert, reduziert die blasenfrei applizierbaren Schichtstärken bzw. führt zu höheren VOC-Gehalten der Lacksysteme.

Im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung von Blockierungsmitteln haben wir einen neuen Typ Blockierungsmittel entwickelt, der beim Einbrenn- bzw. Vernetzungsvorgang ohne Abspaltung weiterer Komponenten mit Polyolen reagiert. Es handelt sich dabei um den Cyclopentanon-2-carboxyethylester (CPEE), der jetzt für lacktechnische Anwendungen zur Verfügung steht. Ein mit diesem Ester blockiertes Polyisocyanat kann mit den bekannten Polyolen in flüssiger oder fester Form unter Standard-1K-Einbrennbedingungen (30 Minuten/140° bis 160 °C je nach Anwendung) vernetzt werden.

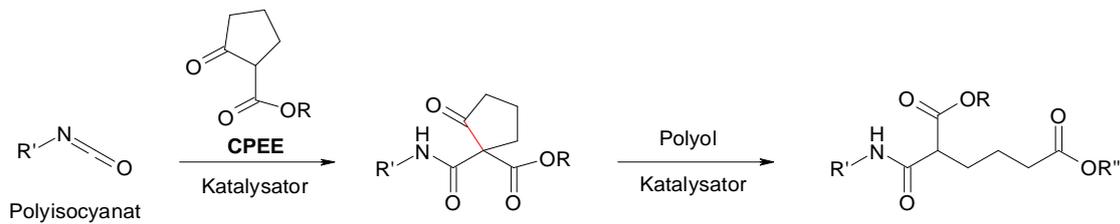


Abb.1: Abspalter freier Blockierungsmechanismus für Polyisocyanate, CPEE = Cyclopentanon-2-carboxyethylester

Diese Vorgehensweise hat eine ganze Reihe von Vorteilen. Da z.B. bei Pulverlacken keine flüchtigen Bestandteile mehr emittiert werden, können auch höhere Schichtdicken ohne Probleme durch Blasenbildung erreicht werden. In Lösungsmittelhaltigen Systemen haben die mit CPEE blockierten Isocyanate üblicherweise eine niedrigere Viskosität als die herkömmlich blockierten Systeme, somit kann durch die Kombination von geringerem Lösungsmittelbedarf und Abspalter-Freiheit ein deutlich höherer Festkörpergehalt der Lacke realisiert werden. Die so erhaltenen Lacke haben gute lacktechnische Eigenschaften, eine niedrige Thermovergilbung und zeigen gute Beständigkeiten in der Bewitterung.

Notizen

Ein Konzept zur Entwicklung (ultra-)hydrophober Pulverlacke

M. Gedan-Smolka, D. Appelhans, D. Lehmann, A. Synytska, K. Grundke
 Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V.
 Hohe Str. 6, 01069 Dresden

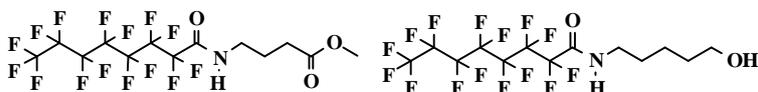
Schmutzabweisende bzw. leicht zu reinigende Oberflächen sind aus ökonomischer und ökologischer Sicht insbesondere für Außenanwendungen und in sicherheitsrelevanten Bereichen (Verkehrsschilder) attraktiv.

Im Rahmen eines BMBF-Projektes wurden ein Konzept und Grundlagen zur Entwicklung von Pulverlack Top-Coats mit (ultra-)hydrophoben Oberflächeneigenschaften erarbeitet. Schwerpunkt des Konzeptes bildete eine Strategie zur Gewährleistung der Permanenz der (ultra-)hydrophoben Eigenschaften, die durch folgende Vorgehensweise realisiert werden soll:

Reaktive Kopplung niedermolekularer Perfluoralkyl (Rf)-Komponenten an Harz oder Härterkomponente

Reaktive Kopplung der Pulverlackschicht an das Substrat oder Basislackschichten

Voraussetzung für die chemische Kopplung der Rf-Komponenten und deren Permanenz unter den Bedingungen der Harzsynthese bzw. der Vernetzungsreaktion war die Synthese von funktionalisierten Rf-Monomeren. Es zeigte sich, dass Perfluoralkansäureamide der Struktur 1 und 2 im anwendungsrelevanten Temperaturbereich thermostabil sind.



Struktur 1 Struktur 2

Auf Basis der angegebenen Rf-Strukturen wurden Polyester mit endständigen Perfluoralkylgruppen sowie perfluoralkylgruppenhaltige Härter synthetisiert. Die Rf-Harze wurden anschließend mit einem nicht-fluorierten Härter (Vernetzungsvariante 1) bzw. der Rf-Härter mit einem nicht-fluorierten Harz (Vernetzungsvariante 2) zu Pulverlackmodellsystemen kombiniert. Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften erfolgten an vernetzten Schmelzefilmen.

Während für Vernetzungsvariante 1 lediglich Fortschrittswinkel (θ_a) für einen liegenden Wassertropfen von $\leq 110^\circ$ bestimmt wurden, ermöglichten ausgewählte Kombinationen der Vernetzungsvariante 2 θ_a -Werte im Bereich von $120^\circ - 145^\circ$. Als Ursache für die erzielten Werte ist u.a. ein Selbststrukturierungsprozess der Oberfläche im Nanometerbereich verantwortlich, der im wesentlichen aus einer Phasensegregation der Perfluoralkylgruppen während der Vernetzung resultiert. Dieser Selbststrukturierungsprozess wird z. B. durch den Fluorgehalt und die Vernetzungszeit maßgeblich beeinflusst. Die vernetzten Filme mit hohen θ_a -Werten sind homogen und weisen eine Oberflächenrauheit (Rms) ≤ 10 nm auf.

Erste Arbeiten zur Realisierung eines Modell-Pulverklarlackes auf Basis von Vernetzungsvariante 1 haben die prinzipielle Machbarkeit des Konzeptes nachgewiesen.

Notizen