

Kratzer unerwünscht



KRATZSCHUTZADDITIVE // WITTERUNGSBESTÄNDIGE 100 % UV-LACKE SOLLEN MÖGLICHST AUCH SEHR KRATZ- UND ABRIEBBESTÄNDIG SEIN. DIE MODIFIZIERUNG GÄNGIGER REAKTIVVERDÜNNER MIT KIESELSÄURE FÜHRTE ZU LEISTUNGSFÄHIGEN KRATZSCHUTZADDITIVEN FÜR DIESEN PRODUKTBEREICH.

Martin S. Krull, Karolin Mellentin-Born und Claus-Dieter Janßen, Stone Steinveredlung

Witterungsbeständige 100 % UV-Lacke müssen sehr hohe Erwartungen erfüllen. Sie müssen nicht nur Umweltbelastungen standhalten, sondern vor allem Bodenbeschichtungen sollen auch abrieb- und kratzfest sein. 100 % UV-Lacke enthalten weder Wasser noch Lösemittel. Damit Lacke mit hervorragenden Eigenschaften entstehen, ist auf die Wahl der richtigen Rohstoffe zu achten. Das gilt nicht nur für die Harze, sondern auch für die verwendeten Reaktivverdünner. Reaktivverdünner sind flüssige Bindemittelanteile, die die Viskosität eines Lackes für die Verarbeitung verringern und bei der anschließenden Härtung einpolymerisiert werden.

Harz und Reaktivverdünner müssen die Basiseigenschaften des Lacks gewährleisten. Sie können aber noch mehr: Ein neues Konzept basiert auf der Modifizierung von Reaktivverdünnern und Harzen, um hochkratzfeste Lacke zu erhalten.

High Scratch Resistance Additive (HSR-Additive)

Um aus Reaktivverdünnern Kratzschutzadditive zu machen, wurden sie mit einer speziellen amorphen Kieselsäure beladen.

Als Ausgangsmaterial für die Entwicklung der neuen HSR_Additive wurden verschiedene kommerziell erhältliche Reaktivverdünner ausgewählt, die in UV-Lacken für den Außenbereich, aber auch für den Innenbereich verwendet werden, beispielsweise in Parkettlacken und Kunststoffbeschichtungen. Das breite Einsatzgebiet macht diese Additive zu idealen Basis für eine Veredelung. Die Reaktivverdünner wurden dazu mit einer speziellen amorphen Kieselsäure beladen. Dabei bestimmt die Ausgangsviskosität der entsprechenden Reaktivverdünner die Menge eingesetzter Kieselsäuren.

Um die Eigenschaften der neuartigen Additive zu beurteilen, wurden verschiedene modifizierte Reaktivverdünner in eine Grundrezeptur (Tab. 1) eingearbeitet und mit Formulierungen verglichen, die deren unmodifizierte Äquivalente enthielten. In Vorversuchen mit einer hohen Einsatzmenge (> 40 Gew.%) modifizierter Reaktivverdünner fielen verschiedene Probleme auf, wie Verspröden, Cracking und mangelnde Haftung. Aus diesen Gründen erfolgt der Einsatz der beiden Typen additiv, d. h. es wurden 2 bis 15 Gew.% HSR_Additive eingesetzt. Tab. 2 fasst die Bezeichnungen der ursprünglichen und der modifizierten Reaktivverdünner sowie deren physikalischen Eigenschaften zusammen.

Durch die Modifizierung veränderte sich das Aussehen der Additive. Die vorher sehr klaren Flüssigkeiten trübten sich leicht ein. Zudem führte die Modifikation zu einem teilweise stark thixotropen Verhalten. Diese Veränderung der Rheologie wurde nach der Einarbeitung in die Grundrezepturen jedoch nicht mehr beobachtet.

Die optimale Konzentration

Bei vergleichbaren handelsüblichen Kratzschutzadditiven wird meist eine Zugabe im Bereich von 10 bis 20 Gew.% empfohlen.

Um die optimale Konzentration der neu entwickelten HSR_Additive zu ermitteln, wurden verschiedene Mengen in eine Polyurethan-Formu-

Ergebnisse auf einen Blick

- Gängige Reaktivverdünner wurden mit Kieselsäure-Nanopartikeln modifiziert.
- Die modifizierten Reaktivverdünner eignen sich als leistungsfähige Kratzschutzadditive für 100 % UV-Lacke.
- Die verbesserte Kratz- und Abriebbeständigkeit wurde anhand von Taber- und Crockmeter-Untersuchungen nachgewiesen.
- Die neuen HSR_Additive sind gut verträglich und lassen sich einfach in bestehende 100 % UV-Lacksysteme einarbeiten.
- Selbst bei geringem Einsatz der HSR_Additive wird die Witterungsbeständigkeit enorm gesteigert.

lierung entsprechend der Grundrezeptur (Tab. 1) eingearbeitet und die jeweiligen Auswirkungen beurteilt. Beispielsweise wurde HSR_2017 – ein modifiziertes TMP(EO)₃TA – in Konzentrationen von 2, 5, 10 und 15 Gew.% in der Rezeptur getestet. Als Vergleich wurde zudem die Grundrezeptur mit 5 Gew.% TMP(EO)₃TA herangezogen.

Als Prüfkörper dienten Faserzementplatten, die einfach mit einer Schichtstärke von 60 µm beschichtet wurden. In allen Versuchen wurde unter den folgenden Bedingungen gehärtet: Hg/Ga-Lampe bei 4 m/min und 2300 mJ/cm². Im Anschluss wurde der Abriebwiderstand der Proben vierfach in Anlehnung an DIN EN ISO 7784-2 mit einem CS-10 Wheel unter 1000 g Belastung über eine Dauer von 1000 Umdrehungen getestet. (1)

Der Vergleich der verschiedenen Lackproben (Abb. 1) zeigt, dass bereits 2 Gew.% HSR_2017 die Abriebfestigkeit der Grundrezeptur bezogen auf die Rezeptur mit dem unbehandelten Reaktivverdünner deutlich verbessern. Eine Erhöhung der Additiv-Konzentration von 2 bzw. 5 auf 10 Gew.% steigert die Performance nochmals. Die weitere Erhöhung der Additiv-Konzentration in der Grundrezeptur auf 15 Gew.% bringt dagegen keine signifikante Steigerung und damit keinerlei Mehrwert mehr. Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit der Abriebfestigkeit konnte auch bei den anderen HSR-Additiven beobachtet werden.

Tab. 1 // Grundrezeptur der Polyurethan- und Polyester-Formulierungen.

Substanz	Anteil [%]
Reaktivverdünner RV 1	30,0
Polyurethan-Acrylat bzw. Polyesterharz	30,0
Photoinitiator	4,0
Entschäumer	0,5
Verlaufsadditiv	0,5
Reaktivverdünner RV 2 bzw. HSR-Variante des RV 2	5,0

Tab. 2 // Physikalische Daten der verwendeten HSR-Additive.

Reaktivverdünner	HSR_Additiv	Dichte (22 °C) (g/cm³)	Viskosität (22 °C) (mPa·s)	Gew. % Nanopartikel (%)
TMP(EO) ₃ TA	HSR_2017	1,29	~1600	~33
GPTA	HSR_2039	1,26	~2240	~35
TMPTA	HSR_2044	1,24	~3500	~24
THFA	HSR_2054	1,29	~190	~39
HDDA	HSR_2063	1,13	~815	~20
PPTTA	HSR_2069	1,25	~1000	~20

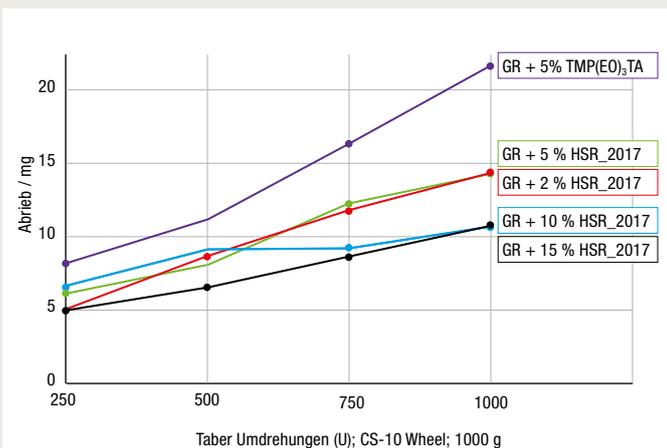


Abb. 1 // Vergleich der Abriebbeständigkeit von Testlacken auf der Basis der Polyurethan-Grundrezeptur bei verschiedenen Additivkonzentrationen.

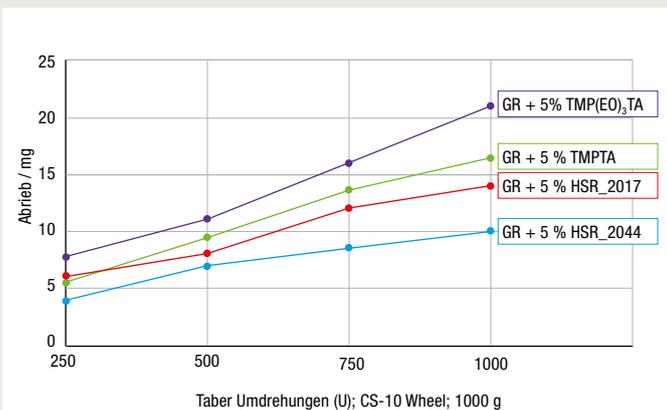


Abb. 2 // Taber-Abrieb (CS-10) von Lackproben auf Basis der Polyurethan-Grundrezeptur mit je 5 Gew.% zweier verschiedener Typen modifizierter und unmodifizierter Reaktivverdünner.

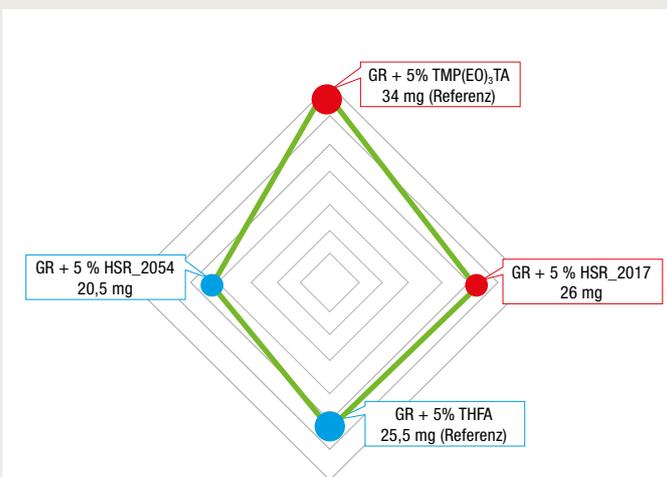


Abb. 3 // Crockmetertest von Lackproben auf Basis der Polyester-Grundrezeptur mit je 5 Gew.% zweier verschiedener Typen modifizierter und unmodifizierter Reaktivverdünner.

Tab. 3 // Prozentuale Verbesserung der Abriebfestigkeit beim Wechsel vom unmodifizierten zum darauf basierenden modifizierten Reaktivverdünner.

Reaktivverdünner	HSR-Additiv	Verbesserung der Abriebfestigkeit
TMP(EO) ₃ TA	HSR_2017	33 %
GPTA	HSR_2039	39 %
TMPTA	HSR_2044	39 %
THFA	HSR_2054	–
HDDA	HSR_2063	18 %
PPTTA	HSR_2069	33 %

Bestimmung der Abriebbeständigkeit mithilfe des Taber Abraser

Abb. 2 stellt die Ergebnisse der Taber-Abraser-Tests an Lackproben zusammen, die mit je 5 Gew.% zweier verschiedener Typen modifizierter und unmodifizierter Reaktivverdünner in der Polyurethan-Grundrezeptur (Tab. 1) hergestellt wurden. In beiden Fällen erzielten die Lacke mit den HSR-Additiven im Vergleich zu den Proben mit den jeweils zugrunde liegenden unmodifizierten Reaktivverdünnern wesentlich bessere Abriebbeständigkeiten.

Der Wechsel von TMP(EO)₃TA zu HSR_2017 brachte eine um 33% bessere Abriebfestigkeit des Lacks, der Wechsel von TMPTA zu HSR_2044 brachte eine 39%ige Verbesserung. Tab. 3 fasst die prozentualen Verbesserungen aller getesteten Proben zusammen. Da es bei dem verwendeten Polyurethan zu einer Unverträglichkeit mit THFA kam, wurde auf diesen Vergleich verzichtet. Um den Einfluss des Bindemittels zu umgehen, wurde die Grundrezeptur mit einem Polyester-Acrylat statt dem Polyurethan-Acrylat angesetzt. Das Verhältnis der einzelnen Komponenten zueinander wurde dabei beibehalten.

Die unmodifizierten Reaktivverdünner wurden erneut im Vergleich zu den entsprechenden HSR-Additiven betrachtet. In dieser Versuchsreihe konnten auch das THFA und seine Modifizierung HSR_2054 getestet werden. Bei der Polyester-Formulierung traten in keiner Mischung Unverträglichkeiten auf. Wie gehabt wurden Formulierungen mit jeweils 5 Gew.% der Modifikation bzw. dem ursprünglichen Reaktivverdünner hergestellt und die Proben mehrfach mit der oben beschriebenen Methode DIN EN ISO 7784-2 untersucht.

Zudem wurden Crockmeter-Tests in Anlehnung an DIN ISO 55654 mit 120er Schleifpapier und einer Belastung von 500 g durchgeführt. Die Proben wurden mit 60 Doppelhüben getestet. (2) Die Auswertung erfolgte gravimetrisch. Abb. 3 stellt die Resultate für zwei der untersuchten Additiv-Paare dar. Auch hier zeigten sich die veredelten Varianten im Vergleich zu ihren unbehandelten Äquivalenten besser gegen einen linearen Abrieb gewappnet.

Die Ergebnisse entsprechen folgenden prozentualen Steigerungen der Abriebfestigkeit: 31 % für HSR_2017 gegenüber TMP(EO)₃TA bzw. 24 % für HSR_2054 gegenüber THFA. Dieser deutliche Trend konnte mit Hilfe des Taber-Abriebs bestätigt werden. Hier zeigte sich eine Verbesserung von 15 % für HSR_2017 und 20 % für HSR_2054.

Vergleich mit einem Konkurrenzprodukt

Um diese durchweg positiven Ergebnisse weiter zu untermauern, wurde ein direkter Vergleich zu marktgängigen Konkurrenzprodukten angestellt. Die Tests konzentrierten sich auf zwei Reaktivverdünner-Typen, zum einen das auf TMP(EO)₃TA basierte Additiv HSR_2017 und zum anderen das auf TMPTA basierte HSR_2044. Als Lackformulierung diente wiederum die Polyurethan-Harz-Grundrezeptur (Tab. 1), in die jeweils 5 % des HSR-Additivs, des entsprechenden unmodifizierten Reaktivverdünners oder eines Konkurrenz-Produkts eingearbeitet wurden.

Abb. 4 zeigt die Taber-Abrieb-Werte für TMPTA, HSR_2044 sowie für Konkurrenzprodukt B. Sowohl das HSR-Additiv als auch das Vergleichsadditiv B verbesserten die Abriebbeständigkeit. Das HSR_2044 erhöht die Beständigkeit jedoch um erstaunliche 40 %, das Vergleichsprodukt lediglich um 15 %.

Beide Additive enthalten Nanopartikel, welche in die Reaktivverdünner eingebracht werden. Das heißt, die Testlacke auf Basis der neuen HSR-Additive enthalten nur etwa halb so viele Nanopartikel wie der Testlack mit dem Konkurrenzprodukt. Ein geringer Einsatz der Additive gewährleistet die gegebene Performance der ursprünglichen Formulierung. Der Anteil der Nanopartikel im Konkurrenzprodukt liegt bei 50 Gew.%. Bei einer Zugabe von 5 Gew.% des Additivs beträgt der reine Nanopartikelanteil der Lackformulierung daher 2,5 Gew.%. Im Gegensatz dazu enthält HSR_2044 ca. 24 Gew.% Nanoteilchen. Bei Zugabe von 5 Gew.% HSR_2044 entspricht das einem Nanopartikelanteil von 1,25 Gew.%. Die Testlacke auf Basis der neuen HSR-Additive enthalten nur etwa halb so viele Nanopartikel wie der Testlack mit dem Konkurrenzprodukt.

Dieser Vergleich zeigt, dass die Modifizierung von Reaktivverdünnern ein guter Weg zu neuen Additiven ist. Die Kratz und Abriebbeständigkeit wird bereits durch geringste Mengen erheblich gesteigert.

Einarbeitung der Additive in einen bestehenden Lack

Das Hauptziel dieser Entwicklungsreihe war und ist die Verbesserung von 100 % UV-Lacken, die im Außenbereich auf mineralischen Untergründen eingesetzt werden. Um die Eignung der neuen Additive für diesen Anwendungsbereich zu untersuchen, wurde ein Füllstoffhaltiger 100 % UV-Lack (Lux_1) mit den neu entwickelten HSR-Additiven versetzt. Da dieser Lack ein Polyurethan-Acrylat enthält, wurde die Variante mit dem modifizierten THFA auf Grund der bekannten Unverträglichkeit nicht getestet.

Der Lackformulierung wurden jeweils 5 Gew.% der HSR-Additive zugesetzt und die Lacke mithilfe des Tabers auf ihre Abriebbeständigkeit untersucht. Da bei der Untersuchung mit dem CS-10 Wheel eine vernünftige Interpretation der Ergebnisse nicht möglich war, wurde die Prüfmethode abgewandelt und stattdessen das CS-17 Wheel verwendet. So ließ sich eine klarere Differenzierung zwischen den einzelnen Ergebnissen erreichen. Auch diese Testreihe bestätigte die positiven Resultate (Abb. 5).

Mit dem Additiv HSR_2017 (modifiziertes TMP(EO)₃TA) konnte eine Verbesserung um 26 %, mit dem Additiv HSR_2039 (modifiziertes GPTA) um 36 % und mit der HSR_2044-Variante (modifiziertes TMP-TA) um 44 % erreicht werden (Abb. 5).

Dabei fiel auf, dass die Steigerung der Abriebbeständigkeit offensichtlich von der Rezeptur, in die das HSR-Additiv eingearbeitet wurde, sowie von der Natur des Reaktivverdünners abhängt. So brachte in der reinen Grundrezeptur ohne Füllstoffe eine andere HSR-Additiv-Variante die besten Ergebnisse als in den Tests mit dem Füllstoff-haltigen 100 % UV-Lack.

Nach DIN ISO EN 16474-3 wurden die Lux_1-Varianten mit den verschiedenen HSR-Additiven (Abb. 5) künstlich bewittert. (3) Im Vergleich zum Lux_1 zeigen die HSR-Varianten über eine Bewitterungsdauer von 2.000 h eine erhebliche Steigerung der Performance. Bei der mikroskopischen Auswertung konnten keine Risse, Abplatzungen oder Auffälligkeiten beobachtet werden.

Harzveredelung

Aufgrund der hervorragenden Ergebnisse, die mit den veredelten Reaktivverdünnern erzielt wurden, wurde das Konzept im nächsten Schritt auf Harze übertragen. Hierfür wurden verschiedene Polyurethan- und Polyesterharze ausgewählt und mit dem entwickelten Verfahren amorphe Kieselsäuren in die Harze eingebunden.

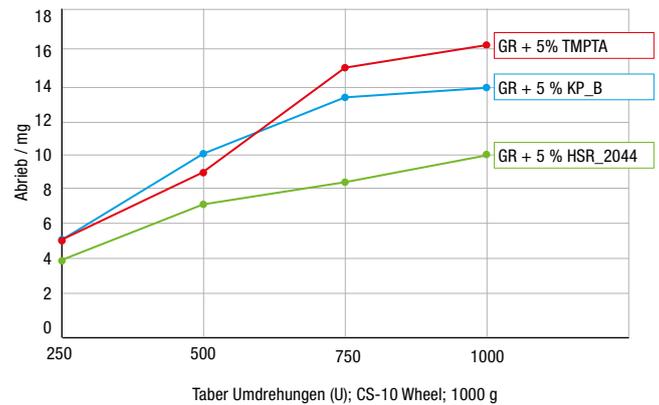


Abb. 4 // Taber-Abrieb-Werte für Polyurethan-Lacke mit TMPTA, HSR_2044 sowie Konkurrenzprodukt B.



Abb. 5 // Abrieb des UV-Lacks Lux_1 mit verschiedenen HSR-Additiven.

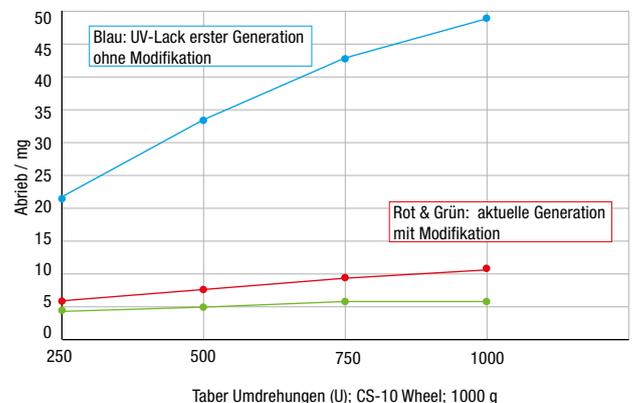


Abb. 6 // UV-Lackgenerationen im Vergleich; blau: erste Lack-Generation ohne Modifizierung, rot: neuer Lack HSR_A, grün: HSR_B.

Die Kratz- und Abriebbeständigkeit der Harze ließ sich so deutlich steigern. Selbst bei hohen Dosierungen der modifizierten Harze im Lack wurde keine Versprödung beobachtet, die Flexibilität blieb erhalten. Die veredelten Harze können entweder als modifizierte Basisharze für extrem kratzbeständige 100 % UV-Lacke oder auch als Additiv in einer bestehenden Rezeptur eingesetzt werden. *Abb. 6* vergleicht die Abriebfestigkeit zweier Lacke (HSR_A, HSR_B) aus der aktuellen Entwicklung, die als Basis ein veredeltes Harz enthalten, und eines UV-Lacks aus der ersten Generation, der keine HSR-Modifizierung enthält. Die Abriebbeständigkeit konnte im Vergleich zu dem UV-Lack aus der ersten Generation erheblich gesteigert werden. Auch hier konnte die Bewitterungsbeständigkeit im Vergleich zum UV-Lack der ersten Generation deutlich verbessert werden.

Um die beiden Lacke noch genauer zu charakterisieren, wurden diese zusätzlich mit der CS-17 Wheel Taber-Methode untersucht (*Abb. 6*). Außerdem führte das Keramik-Institut in Meißen eine Oberflächenverschleiß-Prüfung nach DIN EN ISO 10545-7 durch. (4) Beide HSR-Lacke erreichten dabei Verschleißklasse 4 (höhere Beanspruchung). Eine zusätzliche Langzeit-Untersuchung zeigte, dass der Lack HSR_B noch beständiger ist als die HSR_A-Variante. Dabei unterscheiden sich die beiden Lacke durch die Beladung der Kieselsäuren.

Ausblick

Das neue Konzept der Modifizierung von Reaktivverdünnern bzw. Harzen eröffnet einen Zugang zu einer breiten Produktpalette für verschiedene industrielle Anwendungen, in denen Kratz- und Abriebbeständigkeit eine Rolle spielen, die Flexibilität der Formulierungen aber erhalten bleiben soll. Die Veredelung von Harzen wird derzeit ausgeweitet. Dabei werden Harze für verschiedene Einsatzgebiete wie z. B. die Holzindustrie betrachtet. Auch die Übertragung des Verfahrens auf den wässrigen UV-Lack-Bereich stellt einen interessanten Ansatz dar. Weitere Untersuchungen wie beispielsweise der Martindale-Test sowie der Hamberger-Hobeltest wurden bereits mit guten Ergebnissen an Harzen exemplarisch durchgeführt, in denen HSR_Additive eingesetzt wurden.

Literatur

- [1] DIN-Taschenbuch 478, 1 Auflage, Februar 2015, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag GmbH, DIN ISO EN 7784-2, April 2006
- [2] DIN-Taschenbuch 478, 1 Auflage, Februar 2015, DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Beuth Verlag GmbH, DIN 55654, Januar 2015
- [3] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. ISO 16474-3, März 2014
- [4] KI Keramik-Institut GmbH, Prüfbericht 27-17G, Bestimmung des Oberflächenverschleiß nach DIN EN ISO 10545-7

MARTIN S. KRULL

studierte an der Universität Oldenburg Chemie. Er ist seit 2016 Teil des Forschung & Entwicklung Teams der Stone Steinveredlung GmbH.



CLAUS-DIETER JANSSEN

ist Gesellschafter und Technischer Leiter der Stone Steinveredelung GmbH. Durch seine jahrelange Erfahrungen und seine Nähe zum Markt gibt er Impulse zu Weiterentwicklungen.



DR. KAROLIN MELLENTIN-BORN

studierte Chemie in Bonn und Berlin. Nach der Promotion in Oldenburg übernahm sie die Leitung der Forschung & Entwicklung bei der Stone Steinveredelung GmbH.



DR. KAROLIN MELLENTIN-BORN
Leitung Forschung & Entwicklung, Stone Steinveredelung GmbH

Leistungsfähigkeit erhöhen

INTERVIEW // GESTIEGENE ANFORDERUNGEN AN DIE KRATZ-, ABRIEB- UND WITTERUNGSBESTÄNDIGKEIT HABEN DIE ENTWICKLUNG NEUARTIGER HSR_ADDITIVE ERFORDERLICH GEMACHT.

Wie sind Sie auf die Idee gekommen, die Kratzschutzadditive herzustellen?

Aufgrund von gesteigerten Anforderungen unserer Kunden haben wir nach einer Lösung gesucht, bestehende Formulierungen weiterzuentwickeln. Verschiedene Testreihen mit kommerziell erhältlichen Produkten konnten unsere Ansprüche nur zum Teil erfüllen. Der Einsatz der HSR_Additive erhöht neben der Kratz- und Abriebbeständigkeit auch die Witterungsbeständigkeit, die für unser Anwendungsgebiet entscheidend ist.

Auf dem Markt gibt es viele verschiedenen Kieselsäuren. Sind diese prinzipiell zur Herstellung der HSR_Additive geeignet?

Nein, durch die unterschiedliche Behandlung sind nicht alle Kieselsäuren zur Herstellung der HSR_Additive geeignet. Eine entscheidende Rolle spielen die physikalischen Eigenschaften, die sehr verschiedenen spezifischen Oberflächen und die Ölzahl. Deshalb war die richtige Wahl der Kieselsäure bei der Entwicklung der HSR_Additive ein wichtiger Aspekt.

Worauf basiert das für die Prüfungen verwendete, marktgängige Konkurrenzprodukt?

Auch dieses Produkt basiert auf Kieselsäuren. Welcher genaue Typ dafür eingesetzt wird, wissen wir nicht. Die Angaben beziehen sich auf die uns zur Verfügung gestellten Daten.

// Kontakt: Dr. Karolin Mellentin-Born, hsr@stone2000.de
Das Interview führte Kirsten Friedrichs.

CEPE

Annual Conference & General Assembly 2017

27 – 29 September 2017

INNOVATE – OUR WAY FORWARD

Focus Sessions on:

- **Decorative Coatings**
- **Industrial Coatings**



www.european-coatings.com/cepe

Sponsored by:

