

Sauber mit Struktur



EASY-TO-CLEAN // EPOXIDKOMPATIBLE GRUPPEN SORGEN FÜR DIE CHEMISCHE BINDUNG EINES NEUEN ADDITIVS UND VERANKERN ES IN DER EPOXIDBESCHICHTUNG. VISUELLE BETRACHTUNGEN UND ZAHLENGESTÜTZTE NACHWEISE ZEIGEN, WIE DAUERHAFT DIESER EASY-TO-CLEAN-EFFEKT IST, VERGlichen MIT DEM, DEN HERKÖMMLICHE SILIKONADDITIVE ERZEUGEN.

Kathrin Möllers, Wolfgang Griesel und Lin Xie, Byk-Chemie

Epoxidharzbeschichtungen (EP-Beschichtungen) zeichnen sich durch ihre hohe chemische und mechanische Beständigkeit aus und werden in der Regel in hohen Schichtstärken appliziert. Die ausgehärteten EP-Lacke weisen zudem eine sehr hohe Adhäsion zum Substrat auf. Bei Epoxidharzen handelt es sich meist um den Diglycidylether des Bisphenol A oder Bisphenol F. In dieser Struktur liegt der Grund für die begrenzte UV- und Wetterbeständigkeit der EP-Lacke. Deshalb werden sie für Anwendungen im Freien mit einem UV-stabilen Polyurethandacklack (PU-Decklack) überlackiert. Überall dort, wo auf eine Deckbeschichtung verzichtet werden kann, sind die Vorzüge der EP-Lackierung gegenüber PU-Lacken unumstritten.

EP-Lacke eignen sich, um Maschinen, Anlagen, Waggons, Rohrleitungen und Behälter zu lackieren sowie Konstruktionsteile und Betonböden mit hoher mechanischer oder chemischer Beanspruchung zu beschichten. Dafür sind maßgeschneiderte Oberflächenadditive für EP-Einschichtlacke wichtig. Dazu gehören Verlaufsadditive, welche die Filmbildung verbessern, sowie Additive, welche die Schmutzablagerung verhindern und die Reinigung der Oberfläche vereinfachen. Einfach zu reinigende Oberflächen (Easy-to-clean-Oberflächen) sind vor allem dort sinnvoll, wo saubere Oberflächen Kontaminationen verhindern sollen wie z.B. in Containern, Tanks und Fördersystemen oder aus Sicherheits- und ästhetischen Gründen wie in Tunneln und Korridoren (Abb. 1) [1, 2]. Der Easy-to-clean-Effekt entsteht unter anderem mit selbst- oder einfach zu reinigenden Beschichtungen.

Easy-clean-Effekt erreichen

Easy-to-clean-Oberflächen werden durch zwei unterschiedliche Techniken erzeugt. So entstehen (super-)hydrophile und (super-)hydrophobe Oberflächen. Dabei haben (super-)hydrophile Oberflächen einen Kontaktwinkel zu Wasser von 0° (super) bis 30° [3]: Das Wasser benetzt die Oberfläche und unterwandert so angelagerten Schmutz. Solche Oberflächen entstehen entweder durch auf der Oberfläche verankerte definierte Strukturen, zum Beispiel durch selbstassemblierende Monolagen, oder durch die wohl bekannteste Methode: den Einsatz von photokatalytischen TiO₂ [4].

(Super-)hydrophobe Oberflächen hingegen zeigen mindestens einen Kontaktwinkel von 140° zu Wasser und lassen es so abperlen [5]. Der angelagerte Schmutz wird mit dem Wasser abgetragen. Dieser Effekt kann durch hierarchische Strukturen auf der Beschich-

Ergebnisse auf einen Blick

- Ein neues Additiv sorgt für einen Easy-to-clean-Effekt in EP-Lacksystemen für hydrophobe sowie hydrophile Kontamination.
- Dieser Effekt besteht auch nach mehreren Spülmaschinengängen bei 50 °C.
- Das Additiv unterstützt den Glanz.
- Es bilden sich keine Krater.
- Weder die Schaumbildung noch die Topfzeit werden beeinflusst.
- Die Haftung zwischen Decklack und Grundierung verschlechtert sich nicht.
- Es bildet sich weniger Carbamat.
- Die Eisanhaftung ist reduziert und die Enteisierung verbessert.

tung entstehen. Solch ein Lotus-Effekt® erfordert jedoch einen aufwendigen Applikationsprozess und da Poren verstopfen können, ist der Effekt nur von kurzer Dauer [6]. Etwas einfacher anzuwenden sind stark oberflächenspannungsreduzierende und hydrophobierende Additive, zu denen Fluorkohlenwasserstoffverbindungen und Silikonöle gehören. Der Einsatz von Fluorkohlenwasserstoff ist aufgrund der Umweltunverträglichkeit unerwünscht [7]. Klassische Silikonöle zeigen nur einen kurzzeitigen Effekt und können zudem zu Verlaufsstörungen führen [8]. Mit polaren Gruppen modifizierte Silikone bringen einen besseren Verlauf. Die Easy-to-clean-Wirkung ist jedoch nur von kurzer Dauer, denn diese Silikonadditive verlieren ihre Wirkung nach spätestens zwei Reinigungszyklen.

Die richtige Struktur

Die Wahl der Struktur, etwa das Verhältnis von polaren zu unpolaren Gruppen, führte zu einem Additiv, das die Eigenschaften easy-to-clean und idealer Verlauf vereinigt. Mit der Silikon-Makromonomertechnik und epoxidkompatiblen Gruppen, die kovalente Bindungen mit dem Lack bilden (Abb. 2), entstand ein Additiv mit lang anhaltenden Easy-to-clean-Eigenschaften. Das Additiv orientiert sich zur Oberfläche: Der polare Teil des Copolymers bleibt im Innern des Polymerfilms. Die reaktiven Gruppen gehen mit dem Bindemittel eine kovalente Bindung ein und verankern sich so darin. Das Additiv ist zudem mit den meisten EP-Systemen verträglich, sowohl mit konventionellen als auch mit High-solid- und lösemittelfreien Systemen. →

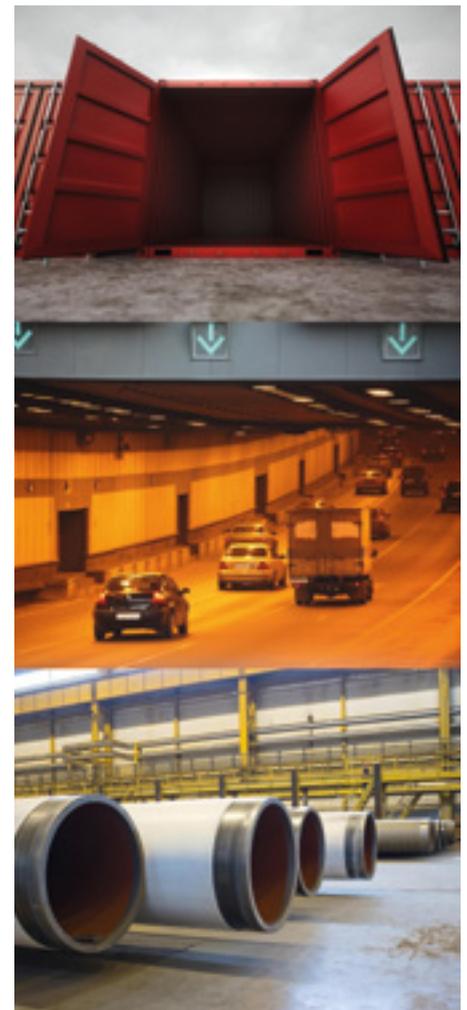


Abb. 1 // Einsatzgebiete für EP-Einschichtlacke.
Quellen: 3dmentat/Fotolia Pavel L Photo and Video/Shutterstock and Kekyalaynen/Shutterstock

Easy-to-clean-Tests

Der starke hydrophobe Effekt, der durch die Anreicherung des Silikonblocks auf der Oberfläche entsteht, führt zu einer starken Abweisung der Oberfläche gegenüber Schmutz in fester, flüssiger oder gemischter Form – unabhängig davon, ob die Kontamination hydrophober (ölbasierter) oder hydrophiler (wässriger) Natur ist.

Metallbleche wurden mit einem konventionellen EP-Decklack lackiert. Bei einigen Blechen enthielt der Lack bis zu 2% des neuen Additivs (alle angegebenen Prozentwerte sind Gewichtsprozent). Die Bleche wurden unterschiedlich beschmutzt, für eine Stunde bei 50 °C gelagert und anschließend mit einem trockenen Laborpapiertuch abgewischt. Die Abb. 3, 4 und 5 zeigen die Ergebnisse einer Untersuchung, in der zusätzlich eine Geschirrspülmaschine die beschmutzten Bleche reinigte. Die Bleche wurden mehrfach beschmutzt und in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine mit Standardprogramm gespült. Die Bleche wurden beschmutzt mit Rußpulver, mit 2%iger Rußpulver-Wasser-Suspension und mit Handcreme, die 1% Rußpulver enthielt.

Das Rußpulver wurde auf die Oberflächen gestäubt; die wässrige Rußsuspension und die Ruß-Handcreme wurden mit einem Laborpapiertuch, das mit der Suspension bzw. der Handcreme benetzt war, auf die Oberfläche aufgetragen. Die Proben wurden nach dem Waschen mit einem Standard-Spülmaschinenprogramm (2,5 h bei 50 °C) visuell beurteilt, fotografiert und, wie oben beschrieben, wieder beschmutzt. Dies wurde mehrfach wiederholt.

Zusätzlich zum Lack ohne Additiv (Control) wurde in den Tests ein herkömmliches Silikonadditiv zum Vergleich verwendet. Die Abb. 3, 4 und 5 zeigen die Easy-to-clean-Wirkungsweise und die dauerhafte Wirkung des neuen Additivs, unabhängig von der Polarität der Kontamination. Der Effekt wurde nach bis zu zehn Reinigungszyklen bestätigt. Auch wenn die Beschmutzungs- und Reinigungszyklen nicht ganz den realen Bedingungen entsprechen, sind sie dennoch ein Beweis für die Wirksamkeit des Additivs unter harschen Bedingungen. Zudem zeigten diese Tests den Unterschied zum herkömmlichen Silikonadditiv. Das neue Additiv wurde als Easy-to-clean-Additiv entwickelt, daher ist es für den Einsatz in Decklacken empfohlen. Da es sich jedoch

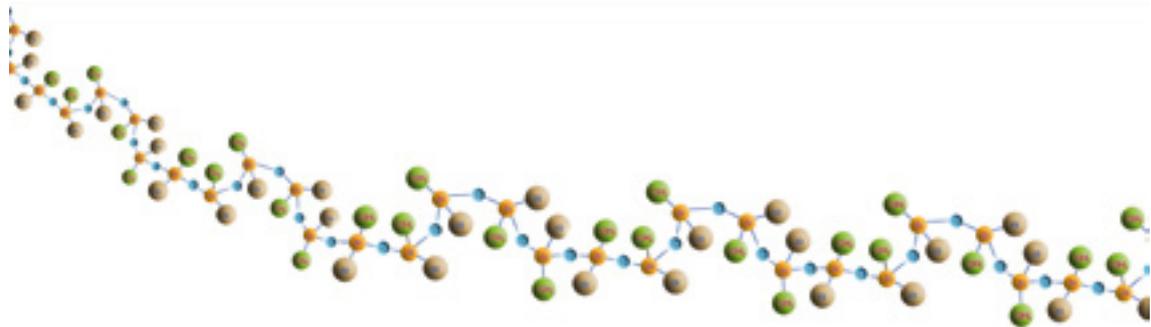


Abb. 2 // Schema einer modifizierten Silikonpolymerstruktur.

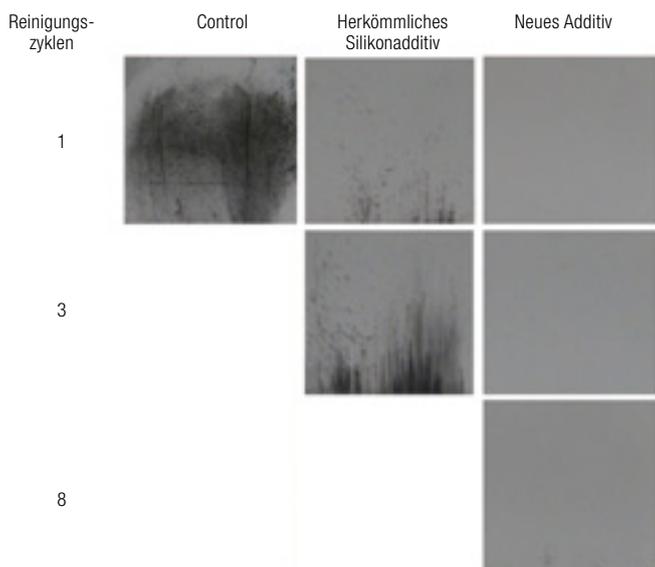


Abb. 3 // Easy-to-clean-Effekt in konventionellem EP-Decklack ohne Additiv, mit 0,5 % herkömmlichem Silikonadditiv und mit 0,5 % vom neuen Additiv – nach Kontamination mit Rußpulver.

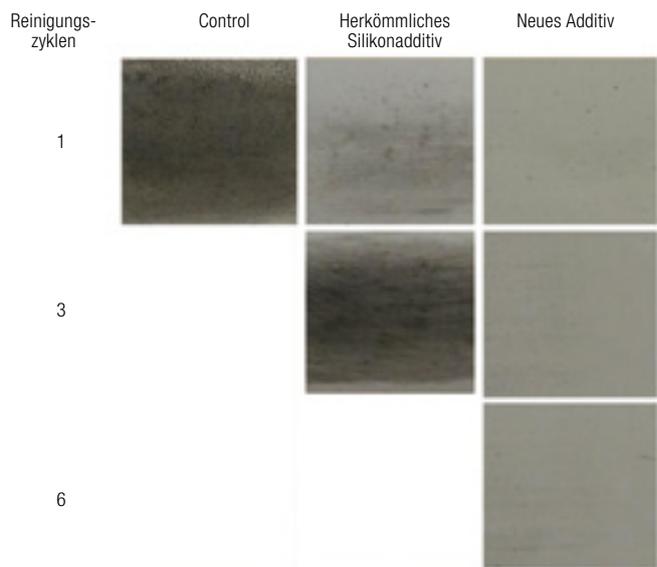


Abb. 4 // Easy-to-clean-Effekt in konventionellem EP-Decklack ohne Additiv, mit 1 % herkömmlichem Silikonadditiv und mit 1 % vom neuen Additiv – nach Kontamination mit 2%iger Rußpulver-Wasser-Suspension.

um eine oberflächenaktive Substanz handelt, ist es auch hier wichtig, dass kein negativer Einfluss auf die Zwischenschichthaftung, also keine Verminderung der Haftung zwischen Decklack und Grundierung, besteht. Dies ist gegeben, was der Abrisstest nach DIN EN ISO 4624 bestätigt.

Haftung

Um den Einfluss des neu entwickelten Additivs auf die Zwischenschichthaftung zu untersuchen, wurde ein roter, konventioneller 2K-EP-Primer mit 200 µm Nassfilmdicke auf gesandstrahltem Stahl (Sa 2 ½) appliziert und nach 30 Tagen der Trocknung mit 100 µm eines 2K-EP-Decklacks mit 2% des neuen Easy-to-clean-Additivs beschichtet (Abb. 6, links).

Nach 14 Tagen Trocknung wurde der Abrisstest nach DIN EN ISO 4624 durchgeführt. Abb. 6 veranschaulicht das Ergebnis. Es zeigt sich lediglich ein Kohäsionsbruch in der Grundierung, was auf eine sehr gute Adhäsion zwischen Grundierung und Decklack hindeutet.

Glanz und Glätte

Filmbildung und Filmintaktheit sind wichtig bei Lacken. Beides entsteht vor allem durch einen optimalen Verlauf. Silikonadditive können aufgrund einer starken Unverträglichkeit mit dem Beschichtungssystem Verlaufsstörungen verursachen. Deswegen wurde das neue Additiv in verschiedenen Verhältnissen in EP-Lacksystemen eingesetzt und der Verlauf geprüft. Abb. 7 zeigt die Prüfergebnisse des Verlaufs für Proben ohne Additiv (Control) sowie mit 0,5% bis 2% des neuen Additivs. Zudem führt eine Additivmenge von bis zu 2% zu keiner Störung des Verlaufs. Größere Mengen wurden nicht geprüft, da der Easy-to-clean-Effekt sich bereits mit weniger als 2% voll entfaltet.

Mit der gleichen Probereihe wie für den Verlaufstest wurden Versuche durchgeführt, um den Slip zu prüfen. Die Ergebnisse in Abb. 8 weisen anhand der Reibungskoeffizientwerte auf eine starke Erhöhung des Slips mit geringer Additivmenge auf. Schon 0,5% verbessern den Slip.

Entschäumung

Die Entschäumungseigenschaft von Epoxidsystemen spielt aufgrund der meist relativ hohen Viskosität eine wichtige Rolle. Das Additiv wurde mit einem Anteil von 2 % in einem 2K-Epoxidsystem eingesetzt. Es zeigte sich eine entschäumende Wirkung im Vergleich zur Probe ohne Additiv. Durch seine gezielt leichte Unverträglichkeit stabilisiert das Additiv keinen Schaum und wirkt sogar unterstützend als Entschäumer.

Lagerstabilität, Topfzeit und Nebeneffekte

Bei Zwei-Komponenten-Systemen ist die Topfzeit wichtig. Das neue Additiv kann anfangs die Viskosität leicht steigen lassen. Dies führt zu einer geringeren Ablaufneigung, beeinflusst jedoch nicht die Topfzeit. Das oberflächenwirksame Additiv wurde für den Gebrauch als beständiges Easy-to-clean-Additiv entwickelt. Zudem hat es positive Nebeneffekte. Bei der Härtung von Zwei-Komponenten-Lacken (Epoxid/Amin) wurde eine deutliche Reduzierung der Carbamatbildung beobachtet. Carbamate, die im Englischen auch „amine blush“ genannt werden, sind chemische Verbindungen, die sich insbesondere bei der Kalthärtung von EP-Systemen unter Einfluss hoher Luftfeuchte und Kohlendioxid aus der Luft bilden. Sie trüben schwarze und brillante Oberflächen [9]. Abb. 9 zeigt drei Bilder von Blechproben mit einer schwarzen EP/Amin-Beschichtung. Die Härtung der Proben fand bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchte von 85% statt. Die Farbe des Blechs ohne Additiv wies nach Härtung eine starke Vergraung auf. Mit 2% eines üblichen Silikonadditivs nimmt die Vergrau-

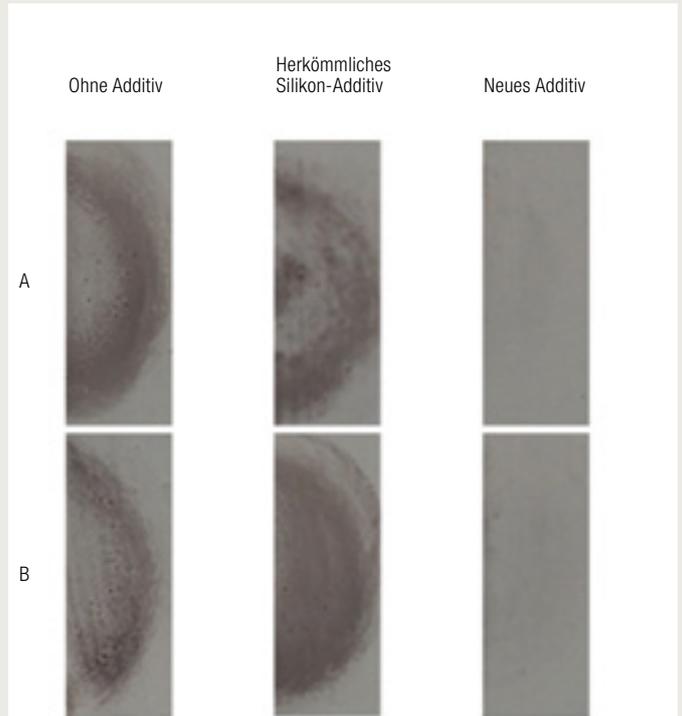


Abb. 5 // Easy-to-clean-Effekt in konventionellem EP-Decklack ohne Additiv, mit 2% herkömmlichem Silikonadditiv und mit 2% vom neuen Additiv – nach Kontamination mit 1% Rußpulver in Handcreme.

A = direkt nach dem Abwischen.

B = nach 10 Reinigungszyklen.

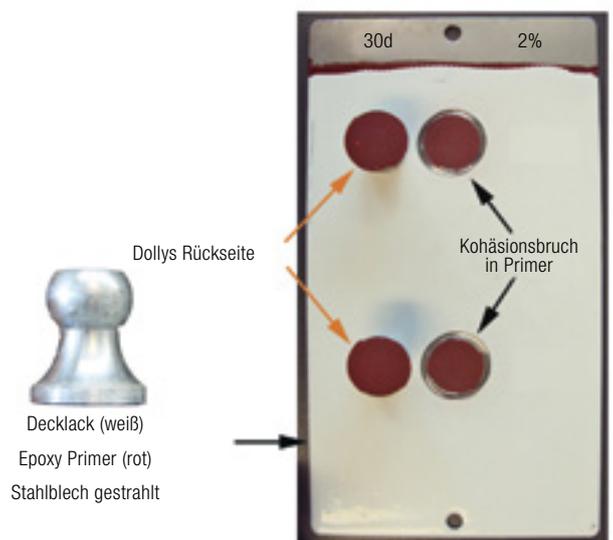


Abb. 6 // Beschichtungsaufbau für den Abrisstest (links) und Abrisstest nach DIN EN ISO 4624 (rechts).

ung etwas ab. Mit 2% des neuen Additivs war die Vergrauung kaum zu beobachten. Die visuelle Auswertung bestätigten Messungen mit dem „Byk-Gardner Color-guide“. Die L*-Werte vom Control lagen bei 33,7, von der Probe mit Silikonadditiv bei 29,5 und von der Probe mit dem Easy-to-clean-Additiv bei 27. Der EP-Lack besteht mit dem neuen Additiv 550 Stunden QUV-B-Belastung mit nur geringfügiger Veränderung. Die DYI-Werte (die Differenz zwischen den Vergelbungsindizes) wurden mit dem „Byk-Gardner Color-guide“ von den Proben

ohne Additiv, mit herkömmlichem Silikonadditiv und mit dem neuen Additiv vor und nach der QUV-Belastung bestimmt. Die Differenzen lagen bei 17, bei 11 bzw. bei 8,57. Die starke Oberflächenspannungs-erniedrigung durch das neue Additiv war ein Anlass für einen weiteren Test, den ein unabhängiges Institut durchführte. Eine niedrige Oberflächenspannung kann die Eishaftung auf Lackfilmen reduzieren und die Enteisung der Oberfläche verbessern. Dazu wurden Untersuchungen in einer definierten Atmosphäre durchgeführt, für die bei -5 °C so-

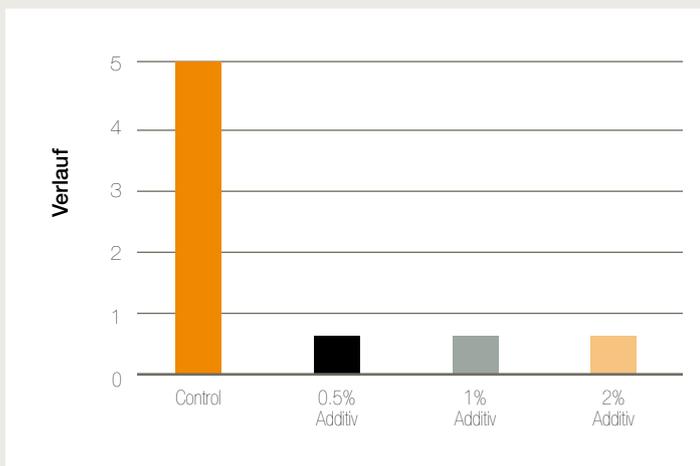


Abb. 7 // Einfluss des Additivs auf den Verlauf (1 = sehr gut, 5 = sehr schlecht) für einen konventionellen EP-Lack ohne Additiv (Control) und mit 0,5 bis 2% Additiv.

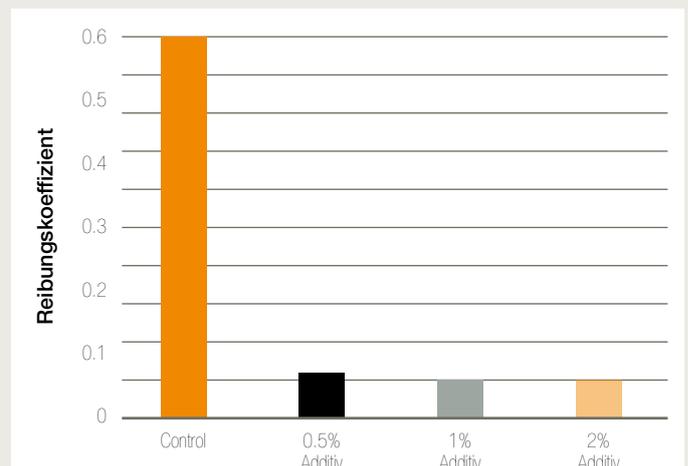


Abb. 8 // Einfluss des Additivs auf den Slip für einen konventionellen EP-Lack ohne Additiv (Control) und mit 0,5 bis 2% Additiv.



Abb. 9 // 2K-epoxidlackierte Bleche nach der Härtung bei 85% rel. Luftfeuchte. Links: ohne Additiv; Mitte: mit herkömmlichem Silikonadditiv; rechts: mit neuem Additiv.



Abb. 10 // Das Oberflächenadditiv verhindert die Eisbildung in Decklacken – sofort nach der Besprenkelung durch Eiswasser (A1 ohne Additiv, B1 mit 2% Additiv) und 5 Minuten nach der Besprenkelung durch Eiswasser (A2 ohne Additiv, B2 mit 2% Additiv)

wie definierter Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte Eiswasser auf die Proben gesprenkelt wurde. Sofort und nach fünf Minuten wurde jeweils ein Bild der besprenkelten Proben aufgenommen, um den Vereisungsgrad zu beurteilen (Abb. 10). Die additivhaltige Probe zeigte hier einen wesentlich geringeren Vereisungsgrad. Dieses Phänomen spricht auch für einen Gebrauch des Additivs für Oberflächen, die aus technischen, ökonomischen oder Sicherheitsgründen Enteisung erfordern.

Literatur

- [1] Lienhard, J.; Knippers, J.; Cremers, J.; Gabler, M.: Atlas Kunststoffe und Membranen; Institut für internationale Architektur-Dokumentation, München 2013, S. 47.
- [2] Gniecko, J.; Helfand, D.: Modern Paint and Coatings; 84/3, 1994, S. 26–28.
- [3] T. Tölke: Photokatalytische Schichtsysteme für hochtransparente selbstreinigende Gläser; Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2009.
- [4] Mortimer, C. E.; Müller, U.: Chemie; 9. Auflage, Stuttgart 2007, S. 469.
- [5] Greßler, S. et al.: Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen auf Basis von Nanotechnologie; nano trust dossiers 20, 2010, S. 3.
- [6] Sloga, A. et al.: The dream of staying clean; IOP Publishing Ltd, 2007, S. 126.
- [7] AssTech. Newsletter – Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC); http://www.asstech.com/de/downloads/newsletter_PFC.pdf (30.10.2016).
- [8] Bieleman, J.: Lackadditive; Weinheim u. a. 1998, S. 177.
- [9] Bell, J. P.; Reffner, J. A. R.; Reffner, P.: Journal of Applied Polymer Science; 1977, Vol. 21, S.1095–1102.

WOLFGANG GRIESEL

absolvierte seine Ausbildung zum Chemielaboranten von 1980 bis 1983 bei den Deutschen Solvay-Werken Rheinberg. Seit 1983 ist er bei Byk-Chemie tätig und seit dem Jahr 2012 Leiter der Abteilung Entwicklung Oberfläche.

LIN XIE

studierte Chemie an der East China Normal University und arbeitete zunächst als Chemiker bei International Paint, Schanghai, im Bereich Korrosionsschutz und als F&E-Manager. Im Jahr 1995 trat er Byk Solutions in Schanghai als Lab Manager für Lackadditive bei. 2001 wechselte er zu Byk-Chemie, Wesel, und ist dort zur Zeit als End-Use-Spezialist Protective Coatings im technischen Service tätig.



KATHRIN MÖLLERS

studierte nach der Ausbildung zur Lacklaborantin an der Hochschule Niederrhein Lackingenieurwesen. In ihrer Masterarbeit und im Anschluss an ihr Studium beschäftigte sie sich mit Additiven für selbstreinigende und Easy-to-clean-Oberflächen. Seit dem Jahr 2016 leitet sie das Labor im technischen Service Marine & Protective Coatings bei Byk-Chemie und beschäftigt sich mit Themen rund um den Korrosionsschutz.



**WOLFGANG
GRIESEL**
Byk Chemie

Saubere Ergebnisse

**INTERVIEW // EPOXIDKOMPATIBLE GRUPPEN
SORGEN FÜR DIE CHEMISCHE BINDUNG EINES
NEUEN ADDITIVS UND VERANKERN ES IN DER
EPOXIDBESCHICHTUNG.**

Hat der leichte Viskositätsanstieg Auswirkungen auf die Sprühapplikation oder den Verlauf?

Die Auswirkung ist systemabhängig: Durch Einstellung der rheologischen Eigenschaften können die Auswirkungen auf die Sprühapplikation oder den Verlauf eliminiert werden.

Welche Tests wurden verwendet, um die Easy-to-clean Performance zu testen? Wurden bei dem Test mit der Geschirrspülmaschine Spülmittel verwendet?

Die Prüfung wurde ausschließlich visuell durchgeführt, indem die Oberflächen mit verschiedenen rußartigen Substanzen verschmutzt wurden. Im Anschluss wurden die lackierten Proben mit einem Papiertuch abgewischt und beurteilt. Und richtig, beim Test mit der Spülmaschine kam im Rahmen eines Standardreinigungsprogramms ein Spülmittel zum Einsatz.

Beeinflusst ein Anteil des Produktes über zwei Prozent die Oberfläche ähnlich wie herkömmliche Silikone?

Bei einer übermäßigen Dosierung verhält sich das Additiv in der Tat wie ein herkömmliches Silikon: Ein nicht gebundenes Additiv belegt die Oberfläche und es bildet sich ein Schmierfilm. Auch hier ist die richtige Dosierung vom System abhängig. Allerdings ist erst bei einer Zugabe von mehr als fünf Prozent des Additivs ein solches Verhalten zu erwarten.

// Kontakt: Wolfgang.Griesel@altana.com

