

Mehr Haftung, mehr Schutz

Neue Konzepte für Haftvermittler im Korrosionsschutz

Martin Muth

Neuartige chemische Strukturen verändern das Leistungsprofil von Haftvermittlern im Korrosionsschutz und steigern so deren Wirksamkeit. Die Anforderungen an Haftvermittler werden beschrieben und Beispiele vorgestellt, wie diese Anforderungen über chemische Modifikationen und Funktionalisierungen erfüllt werden können.

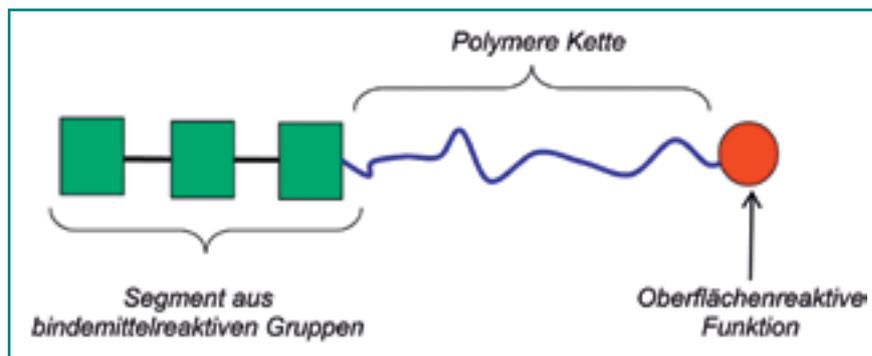


Abb. 1: Struktur eines neuartigen Epoxyhaftvermittlers

Unter der Vielzahl von Parametern und Einflussgrößen beeinflusst die Adhäsion einer Beschichtung auf dem Untergrund ihre Schutzwirkung und Langlebigkeit besonders. Je höher die Haftung der Beschichtung auf dem darunterliegenden Substrat, umso größer ist die Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen. Unabhängig davon, welche Belastung im Einzelnen vorliegt, lässt sich sagen, dass eine Beschichtung nur so lange ihrer Aufgabe nachkommen kann, wie eine gute Haftung sichergestellt ist ([1], S. 101; [2], S. 373).

Adhäsionserhöhung

Es existieren verschiedene Maßnahmen, die dazu dienen, die Adhäsion und somit die Qualität eines Lackfilms zu erhöhen.

Chemische und physikalische Eigenschaften des Bindemittels (z.B. Molekulargewicht, Viskositäten etc.) haben direkten Einfluss auf Parameter wie Benetzungsverhalten und Flexibilität. Niedermolekulare Flüssigharze für festkörperreiche und lösemittelfreie Beschichtungssysteme senken im Vergleich zu konventionellen Festharzen die Flexibilität und somit häufig die Leistungsfähigkeit der Beschichtung. Ebenso werden diese und andere Einflussgrößen auch

durch die Verarbeitung (z.B. Einhaltung der Topfzeiten), den Vernetzungsgrad bei zweikomponentigen Systemen, die Applikation, Trocknungsparameter und andere Effekte beeinflusst.

Mechanisches Vorbehandeln

Um einen zu beschichtenden Untergrund für einen Beschichtungsschritt vorzubereiten, kann als eine Maßnahme die mechanische Vorbehandlung herangezogen werden. Verfahren wie das Sandstrahlen oder Sweepen rauhen die Oberfläche nicht nur an und erhöhen so die Interaktionsfläche zwischen Beschichtung und Substrat, sondern erzielen auch die mechanische Verankerung. Gleichzeitig wird das Substrat von Verunreinigungen wie Öl und Fett, Rostansätzen, Oxidschichten und Zunder befreit.

Neben dem Umstand, dass das Strahlen einen zusätzlichen kostenintensiven Arbeitsschritt bei der Beschichtung erfordert, kann es je nach Geometrie des zu beschichtenden Bauteils und der jeweiligen Sorgfalt in der Durchführung zu Schwankungen in der Oberflächenrauigkeit bis hin zu nicht entfernten Verunreinigungen oder verbleibenden Altanstrichen kommen. Je nach der Oberflächentoleranz des Beschichtungssystems und den Applikationsbedingungen kann dies zu einer reduzierten Haftung bis hin zu lokalen Defekten wie Kratern und mangelhafter Benetzung führen.

Chemische Vorbehandlung und Primer

Durch das Beizen beispielsweise mit Säuren und das nachträgliche Behandeln des Metallsubstrats mit z.B. Chromatier- oder Phosphatierlösungen lässt sich die Oberfläche von Oxidationsprodukten wie Rotrost und Zunder sowie anderen Verunreinigungen befreien. Außerdem bildet sich so eine Konversionsschicht. Dies führt zu einer verbesserten Haftung und einem erhöhten Korrosionsschutz.

Zur Haftungserhöhung können zudem spezielle Systeme auf das zu beschichtende Material aufgebracht werden. Möglich sind dabei konventionelle Primersys-

► Ergebnisse auf einen Blick

- Maßnahmen der Adhäsionserhöhung reichen von der Auswahl der Rohstoffe über mechanisches Vorbehandeln des Materials, dessen chemische Vorbehandlung und die Aufbringung von Haftschichten und Primern bis zur Verwendung von Haftvermittlern.
- Haftvermittler müssen mit dem Lacksystem kompatibel und darin lagerstabil sein.
- Die entwickelten Haftvermittler erhöhen die Flexibilität der Beschichtung und deren Toleranz gegenüber Verunreinigungen.
- Getestet wurden Haftvermittler für 2K-Polyurethan- und für -Epoxyssysteme.

Kontakt:
Julia Kleist
Byk-Chemie GmbH
T +49 151-15189057
Julia.Kleist@altana.com

teme oder Etch-Primer, die über enthaltene Säure ein Anätzen des Substrats auslösen und dadurch die Haftung am Untergrund verstärken.

Verwendung von Haftvermittlern

Haftvermittler sind Additive, die in einer geringen Menge dosiert werden und zu wirken beginnen, wenn die Beschichtung auf das Substrat aufgetragen wird. Bezüglich der Wirkung auf chemischer Ebene sind verschiedenste Haftvermittler kommerziell verfügbar (Tab. 1).

Haftvermittler sollen eine starke Bindung zwischen Bindemittel und Substrat erzeugen. Daher bestehen Haftvermittler meist aus einer oberflächenreaktiven Gruppe und einer funktionellen Gruppe, die mit dem Bindemittel reagieren kann. Ist die Reaktion erfolgt, erhöhen idealerweise zahlreiche an der Grenzfläche entstandene Bindungen die Haftung.

Neue chemische Ansätze für Haftvermittler

Die Wirksamkeit von Haftvermittlern ist nachgewiesen, und Produkte für verschiedene Anwendungen sind auf dem Markt erhältlich. Dennoch ergeben sich aus den Anwendungsbereichen, die einen Einsatz von Haftvermittlern rechtfertigen, diverse Anforderungen an solche Produkte, die diese bisher nur zum Teil erfüllen.

Kompatibilität mit Lacksystem und Lagerstabilität

Haftvermittler werden häufig bereits bei der Herstellung dem Beschichtungsmaterial oder bei zweikomponentigen Systemen dem Bindemittel oder der Härterkomponente zugesetzt. Das Gemisch wird gelagert, bis die Beschichtung schließlich appliziert wird. Hieraus ergibt sich der Anspruch, dass die Wirksamkeit des Haftvermittlers auch nach längerer Lagerung noch gegeben ist. Auch Unverträglichkeiten, die sich in einer Entmischung des Additivs mit dem restlichen System, einer Eintrübung des Beschichtungssystems oder Unverträglichkeiten wie Kraterbildung zeigen, sind unerwünscht.

Physikalische und anwendungstechnische Parameter

Der Einsatz eines Haftvermittlers sollte auf andere physikalische Parameter zumindest keine negativen Einflüsse haben. Dies bedeutet, dass Kenngrößen wie Härte, Flexibilität, Topfzeit, Trockenzeiten, Kratzfestigkeit, diverse optische Parameter und andere für den Anwender wichtige Größen

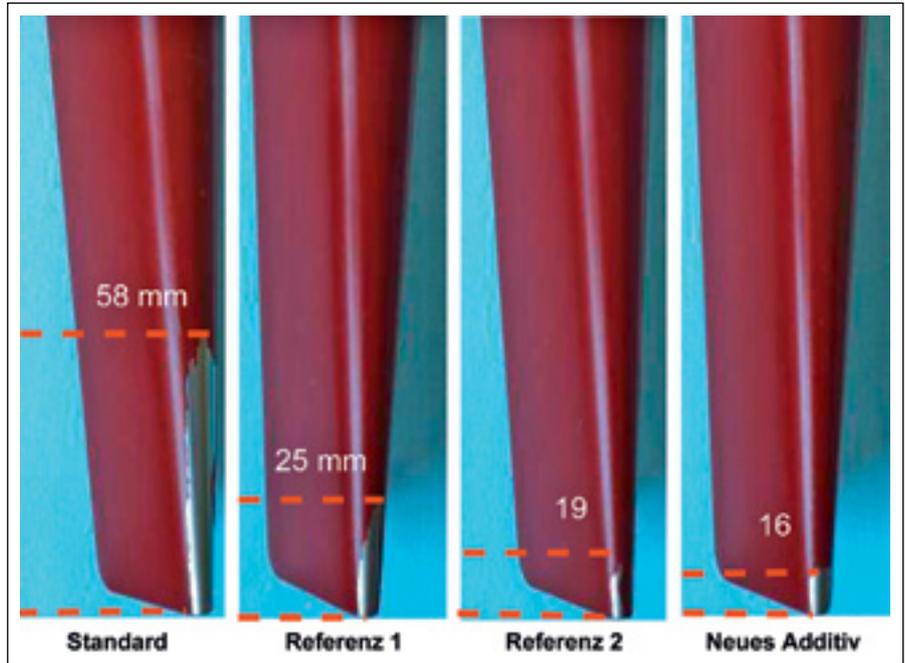


Abb. 2: Haftvermittler im Dornbiegeversuch

möglichst unverändert im Vergleich zum Einsatz des Beschichtungssystems ohne Haftvermittler sein sollten.

Ein selektiver Einfluss des Haftvermittlers auf physikalische Werte kann aber dann erstrebenswert sein, wenn sich dadurch beispielsweise die Flexibilität einer Beschichtung erhöhen lässt, ohne dass sich andere Parameter wie die Korrosionsbeständigkeit oder die Härte verschlechtern.

Haftvermittler für Epoxydharzsysteme

Bislang fanden als Haftvermittler für Epoxysysteme überwiegend Substanzen aus der Klasse der Epoxysilane oder der Aminosilane Einsatz. Diese zeigten allerdings oftmals die oben beschriebenen Nachteile.

Bei einem neuartigen Haftvermittler wurde die Molekülstruktur derartig verändert, dass diese negativen Ansätze vermeiden und positive Nebeneffekte generiert werden. Hierzu wurde das Grundprinzip der Haftvermittler mit einer bindemittel- und einer oberflächenreaktiven Gruppe beibehalten, jedoch wurden zwei entschei-

dende Veränderungen vorgenommen: die Modifikation der bindemittelreaktiven Gruppe und die Einführung einer polymeren Kette (Abb. 1).

Das bindemittelreaktive Segment besteht statt aus einer reaktiven Gruppe aus mehreren reaktiven Gruppen, welche die Reaktivität und die Effizienz des Additivs erhöhen. Große Bedeutung kommt darüber hinaus der polymeren Kette des neuen Additivs zu, die gleich mehrere positive Effekte erfüllt.

Flexibel

Zunächst wurden die Auswirkungen auf die Flexibilität der Beschichtung getestet, indem kaltgewalzter Stahl mit einem zweikomponentigen Epoxyprimer auf Flüssigharzbasis beschichtet wurde. Nach ausreichender Durchhärtung wurde nun ein Dornbiegeversuch mit konischem Dorn (Spitze: 1 mm) durchgeführt. Das Resultat kann in Abb. 2 begutachtet werden. Die Additive wurden, bezogen auf funktionelle Gruppen, in gleicher Menge eingebracht, um eine Vergleichbarkeit herzustellen.

► Tab. 1: Übersicht Haftvermittler

Chemische Zusammensetzung	Oberflächenreaktive Gruppe	Bindemittelreaktive Gruppe
Polyester/Colophoniumester	COOH	OH
Phosphorsäureester	PO(OR) ₃	Alkyl, Aryl, Epoxy, COOH
Silane	Si(OCH ₃) ₃ , Si(OC ₂ H ₅) ₃	Amino, Epoxy, Methacryl, Vinyl, ...
Titanate/Zirkonate	Ti(OR) ₄ , Zr(OR) ₄	Ti(OR) ₄ , Zr(OR) ₄

Es wird deutlich, dass – im Vergleich zum Standardblech ohne Haftvermittler, zum Referenzblech 1 (Epoxysilan) und zum Referenzblech 2 (Aminosilan) – das neue Additiv das beste Ergebnis bezüglich Flexibilität der Beschichtung aufweist. Eine genaue Klärung des Wirkmechanismus steht noch aus. Es wird jedoch vermutet, dass der sichtbare Effekt nicht nur auf eine Erhöhung der Haftung, sondern auch auf eine Flexibilisierung der Beschichtung direkt an der Grenzschicht zwischen Substrat und Beschichtung zurückzuführen ist.

Tolerant gegenüber Verunreinigungen

Nach dieser Beobachtung wurde untersucht, ob die an der Grenzfläche angeordnete Polymerkette in der Lage ist, das Lacksystem bei Verunreinigungen widerstandsfähiger zu machen. Dazu wurden zwei Arten von Blechen vorbereitet: Ein Teil der Bleche wurde zwei Wochen bei regnerischem Wetter auf einem Bewitterungsstand gelagert, bis die Oberfläche deutlich von Roststellen bedeckt war. Die Bleche wurden getrocknet, jedoch nicht gereinigt; anschließend wurde der Lack (2K-Epoxy, lösemittelfrei) direkt aufgebracht und gehärtet. Der andere Teil der Bleche wurde mit einem in Weißöl getränkten Tuch so behandelt, dass eine dünne Ölschicht auf dem Substrat zu erkennen war. Im Anschluss wurde der Lack ohne Reinigung aufgebracht und gehärtet.

Die Proben aus beiden Mustern wurden anschließend geritzt und für 168 Stunden im Salzsprühtest belastet. Danach wurde die Enthaftung und Unterrostung beurteilt. Die Ergebnisse sind in *Abb. 3* zu sehen.

In beiden Fällen wird sichtbar, dass das Additiv die Verträglichkeit auf Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenverunreinigungen erhöht. Auch hier sind die zugrunde liegenden Mechanismen nicht aufgeklärt. Es kann jedoch vermutet werden, dass bei öligem Stahl die im Vergleich zur Epoxidharzmatrix unpolare Polymerkette des Haftvermittlers an der Grenzfläche die

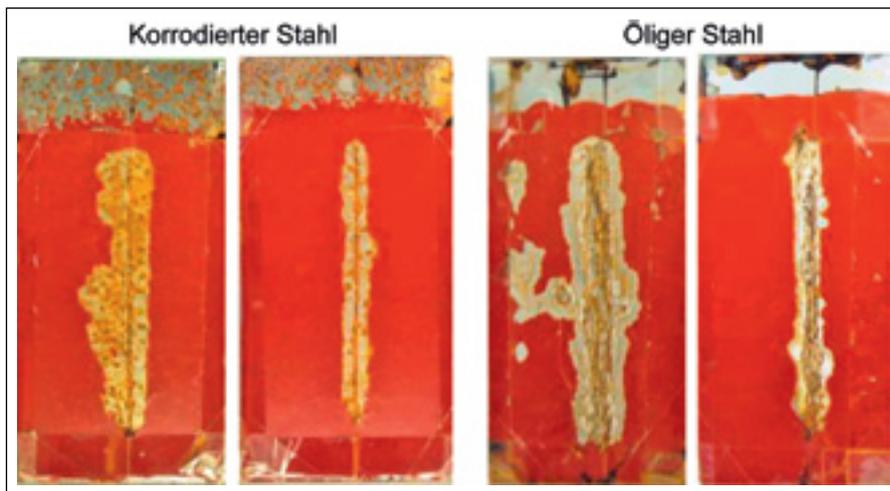


Abb. 3: Einsatz von Epoxyprimer auf korrodiertem und öligem Stahl, links jeweils ohne, rechts mit Haftvermittler



Abb. 4: Haftvermittlertest für 2K-PU

Benetzung des epoxidharzbasierten Beschichtungsstoffs erhöht und so zu verbesserten Haftungsergebnissen führt.

Weitere Haftvermittler befinden sich in der Entwicklung. Diese verbessern die Anwendung und Leistungsfähigkeit von Beschichtungen, ohne dass Abstriche bei anderen Parametern wie der Verträglichkeit oder Lagerstabilität in Kauf genommen werden müssen.

Haftvermittler für konventionelle 2K-Polyurethan-Systeme

Für 2K-Polyurethan(PU)-Beschichtungen und auf Polyasparaginsäureester basierte Beschichtungen ist es zunehmend wichtig, eine gute Metallhaftung aufzuweisen. Wesentlicher Hintergrund ist der Trend zur Einsparung eines Beschichtungsschritts. Immer häufiger verzichten Anwender auf

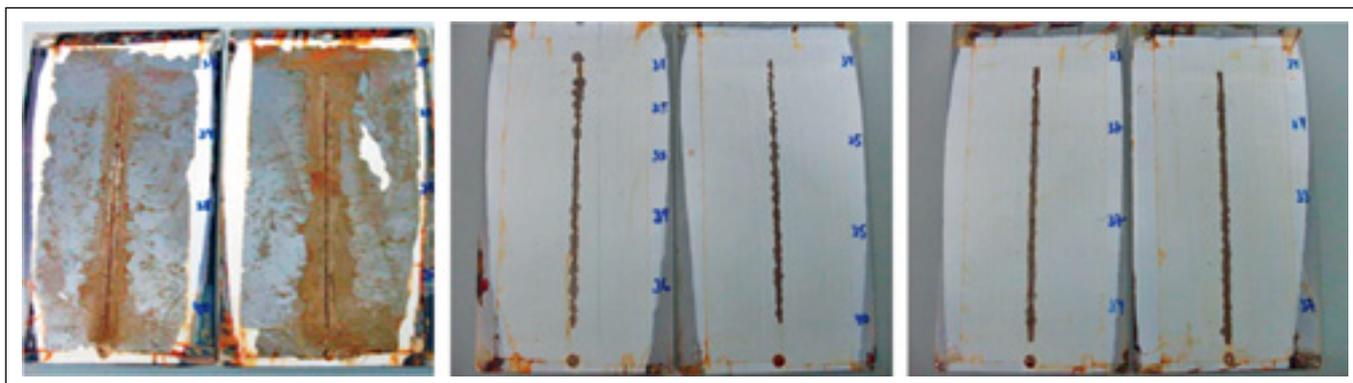


Abb. 5: Haftvermittler in wässrigem Epoxysystem, links Standard ohne Additiv, Mitte Referenzmaterial, rechts neues Produkt

die Grundierung, und das Beschichtmaterial muss diese Aufgabe übernehmen. Man spricht hier häufig von DTM-Applikationen (DTM = direkt to metal). In diesen Anwendungen spielen Haftvermittler eine entscheidende Rolle in der Systementwicklung. Entscheidend für die Eignung eines Haftvermittlers ist seine breite Verträglichkeit bei gleichzeitig hoher Wirksamkeit.

Zum Testen neuer Additiventwicklungen wurde der Haftvermittler in den Härter eines konventionellen 2K-PU-Systems eingearbeitet. Dieser additivierte Härter wurde dann mit dem Stammlack gemischt und auf glatten Stahl appliziert. Die Beschichtung wurde nach der Trocknung angeritzt und für zwei Tage im Salzsprühstest belastet. Danach wurde die Enthaftung geprüft. Das Ergebnis nach zwei Tagen Salzsprühstest zeigt *Abb. 4*: links Standard ohne Haftvermittler, Mitte Referenzprodukt, rechts neuer Haftvermittler.

Lagertests befinden sich in der Durchführung; es kann jedoch bereits vermutet werden, dass eine längere Lagerungszeit als beim Referenzmaterial möglich ist.



• Martin Muth

absolvierte vor seinem Chemiestudium an der Fachhochschule in Recklinghausen eine Ausbildung zum Chemielaboranten. Nach Abschluss seiner Diplomarbeit, die sich mit der Entwicklung von metallorganischen Katalysatoren befasste, wurde er bei Byk mit der Leitung des technischen Servicelabors „PU-Schaum-Stabilisatoren“ betraut. Im Jahr 2010 übernahm er die Leitung des technischen Servicelabors für den Bereich „Schwerer Korrosionsschutz“ in der Business Line „Lackadditive“.

Haftvermittler für wässrige 2K-Epoxyssysteme

Auch bei der Applikation wässriger Epoxysysteme direkt auf metallische Untergründe ist der Einsatz von Haftvermittlern sinnvoll. Bei wässrigen Systemen sind die Auswirkungen von Verunreinigungen oder unzureichender Vorbehandlung wesentlich bedeutender als bei konventionellen oder festkörperreichen und lösemittelfreien Systemen. Gleichzeitig können geringe Veränderungen der Verarbeitungsbedingungen (z.B. Temperatur, Luftfeuchte) große Auswirkungen auf das Trocknungsverhalten und die resultierende Haftung der Beschichtung haben. Diese Einflüsse lassen sich durch Einsatz eines Haftvermittlers kompensieren.

Die bisher erhältlichen Haftvermittler haben jedoch Einschränkungen, insbesondere bei der Lagerstabilität und Kompatibilität. Ein weiterer neuartiger Haftvermittler erfüllt diese Anforderungen (*Abb. 5*). Gegenüber dem Standard ist die erzielte Haftung besser, jener der Referenzmaterialien ist sie ähnlich. Das neue Material liegt in polymerer Form vor und ist breit verträglich, ohne Parameter wie Härte, Topfzeit oder Lagerungsfähigkeit zu verschlechtern.

Zusammenfassung

Die chemische Modifikation und Weiterentwicklung bestehender und die Generierung neuer Technologien für den Bereich der Haftvermittler steigert nicht nur die Leistungsfähigkeit von Beschichtungen, sondern kompensiert auch bisherige negative Einflüsse. Außerdem können die neuen Technologien dazu beitragen, über die Haftung hinausgehende Parameter positiv zu beeinflussen und die Verarbeitbarkeit und Verfahrenssicherheit zu steigern. ◀

► Literatur

- [1] Müller, B.: Additive kompakt, Hannover: Vincentz Network 2009.
- [2] Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J.: Basics of Coating Technology (BASF Handbook), Hannover: Vincentz Network 2003.
- [3] Walker, P.: Silane and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology. In: Pizzi, Antonio/ Mittal, K. L. (Hrsg.): The Handbook of Adhesive Technology, Second Edition, New York: CRC Press 2003.



Und nun sind Sie gefragt:
Bewerten Sie diesen Beitrag für den
FARBE UND LACK Preis 2013
www.farbeundlack.de/bewertung

BCD

Die
ChemieVersteher

Chemie|Verste|her, die
pl./männl./weibl., hochdeutsch,
Synonym für kundennahe
Experten der BCD Chemie [...];
(Def.) Die ChemieVersteher
erkennen gleichermaßen die
Zusammenhänge chemischer
Prozesse, wirtschaftlicher
Kreisläufe und verbinden
diese mit umfangreichem
Produktwissen und Markt-
kenntnissen hinsichtlich neuer
Anwendungen und Lösungen.
Siehe auch: >
Kundenorientierung, Konsens,
Kooperation, Kompetenz

Mehr Bauqualität durch hochwertige Rohstoffe!

Wir bauen unsere Stärken aus und liefern ausgesuchte Chemikalien
renommierter Hersteller für die gesamte Bauwirtschaft:

MC, MHEC, MHPC, CMC, Cellulose-Fasern, Dispersionspulver,
HP-Stärke, Siloxane, Silane, Xanthan und funktionelle Füllstoffe.

BCD Chemie GmbH
Schellerdamm 16
21079 Hamburg
Telefon: +49(0)40/77173-333
info@bcd-chemie.de

www.bcd-chemie.de