

Makromere 3.0 – ab in die Zukunft



Foto: Kirsty Pargeter/Fotolia.com

LACKADDITIVE // VIELE HOCHWERTIGE PRODUKTE WERDEN MIT MEHREREN LACKSCHICHTEN BESCHICHTET. DABEI IST ES EGAL, OB ES SICH UM EINE KUNSTSTOFFLACKIERUNG VON Z. B. MOBILTELEFONEN IM VEREINSLOOK ODER UM DIE LACKE FÜR EIN AUTO HANDELT. WICHTIG IST, DASS DIE SCHICHTEN, WIE FÜLLER, BASISLACK UND KLARLACK, GUT AUF EINANDER ABGESTIMMT SIND. JEDOCH KOMMT ES SEHR OFT VOR, DASS DIE LACKSCHICHTEN VON VERSCHIEDENEN LIEFERANTEN STAMMEN. DIES KANN ZU PROBLEMEN BEI DER VERARBEITUNG FÜHREN, SODASS DIE UNTERGRUNDBENETZUNG DER FOLGESCHICHT ODER AUCH DIE ZWISCHENSCHICHTHAFTUNG NICHT AUSREICHEND SIND. MIT DER JETZT VORLIEGENDEN NEUEN DRITTEN GENERATION VON OBERFLÄCHENADDITIVEN HABEN LACKFORMULIERER DIE MÖGLICHKEITEN, IHRE LACKSYSTEME NUN OPTIMAL ANZUPASSEN.

Mark Heekeren, Marc Eberhardt, Guillaume Jaunky und Majdi Al-Masri, Byk-Chemie

In wässrigen Systemen lässt sich die Untergrundbenetzung recht einfach durch die Verwendung von Silikontensiden erreichen (1). Diese reduzieren bereits in geringen Mengen die statische Oberflächenspannung des zu applizierenden Lackes, ohne sich auf die Oberflächenenergie des abgelüfteten oder getrockneten Lackfilms auszuwirken. Jedoch muss man gerade bei effektpigmenthaltigen Lacken berücksichtigen, dass jede Form der Oberflächenspannungsreduktion die Orientierung der Effektpigmente beeinflussen kann. Somit kann es vorteilhaft sein, die Oberflächenenergie der unteren Lackschicht zu erhöhen. Dies wirkt sich zum einen nicht auf die Metallic-Orientierung aus, zum anderen ist es eine Möglichkeit, die Benetzung des Basislackes zu verbessern. Insbesondere wenn der Basislack nicht modifiziert werden kann, da dieser beispielsweise von einem anderen Lieferanten stammt.

In konventionellen Systemen wird die Oberflächenspannung durch Verwendung von organisch modifizierten Silikonadditiven (klassischen Silikonadditiven), wo das Polydimethylsioxan die Hauptkette und z. B. Polyether die End- bzw. Seitenketten bilden, reduziert (1). Diese verbessern die Untergrundbenetzung des Lackes und erhöhen die Kraterrobustheit. Allerdings wirken sich gerade die aktiven Silikone auf die Oberflächenenergie des trockenen Lackes aus. Mit der aktuellen Generation von Verlaufsmitteln – basierend auf Makromer-Technologie – gelang es erstmals, mit fluorfreier Chemie die Oberflächenspannung des flüssigen Lackes signifikant zu reduzieren, ohne dabei die Oberflächenenergie des trockenen Films nennenswert zu reduzieren. Somit können die Kraterneigung und die Untergrundbenetzung deutlich verbessert werden, ohne die Überlackierbarkeit zu beeinflussen. Mit der neusten Generation von Additiven gibt es jetzt auch in konventionellen Systemen die Möglichkeit, eine Anti-Krater-Wirkung und eine Erhöhung der Oberflächenenergie mit nur einem Additiv zu erzielen.

Auf die Struktur kommt es an

Verlaufsmitteln sind essenzielle Bestandteile vieler Beschichtungssysteme und sie erfüllen eine wichtige Aufgabe: Sie tragen dazu bei, Unterschiede in der Oberflächenspannung während des Härungsverfahrens zu minimieren, und erzeugen damit ein glattes Aussehen der Oberfläche.

Bei der ersten Generation von Verlaufsmitteln handelt es sich um Homo- oder Copolymere von Acrylaten oder Methacrylaten. Die Polymerhauptkette ist standardmäßig linear aufgebaut. Verlaufsmittel basierend auf Poly(meth)acrylaten besitzen eine relativ niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) und sind mit der Beschichtungsmatrix leicht unverträglich. Die Polymerketten befinden sich daher an der Oberfläche der Beschichtung und halten die Oberflächenspannung während des Aushärtprozesses konstant. Der chemische Aufbau kann durch die Wahl geeigneter Monomere und Polymerisationsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden. Die Faktoren Molekulargewicht und Polarität bestimmen die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften (Abb. 1). Diese erste Generation von Verlaufsmitteln ist seit Jahrzehnten Stand der Technik und hat viele am Markt erfolgreiche Produkte hervorgebracht.

Durch die Entwicklung von neuartigen Polymerstrukturen werden Additive mit zusätzlichen interessanten Eigenschaften erhalten. Technisch zugänglich sind diese Strukturen durch die Verwendung spezieller funktionalisierter Bausteine, sogenannter Makromomere (Makromere), die sowohl aus Silikon- als auch aus Polyether-Einheiten bestehen können.

Die Silikon-Makromere besitzen eine einzigartige molekulare Struktur und werden mithilfe eines speziellen kontrollierten Polymerisationsverfahrens hergestellt. Somit ist es möglich, die chemischen und physi-

Ergebnisse auf einen Blick

- Die neuen Strukturen der Silikon- und Polyether-Makromer-modifizierten Acrylate ermöglichen erstmals die Herstellung silikonhaltiger Additive, die die Oberflächenenergie des ausgehärteten Lackes signifikant erhöhen.
- Je größer die Kettenlänge der Silikon-Makromere ist, desto stärker orientiert sich das Additiv auch bei niedrigeren Trocknungstemperaturen wie Raumtemperatur oder 80°C-Trocknung an der Grenzfläche Lack-Luft. Dadurch kann auch mit geringeren Dosierungen ein guter Effekt erzielt werden.
- Im Vergleich zu klassischen Silikonadditiven zeigen modifizierte Verlaufsmittel mit kürzeren Silikon-Makromeren einen besonders positiven Einfluss auf den Verlauf von wässrigen Lacksystemen wie etwa Hydrodecklack. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn eine Reparatur dieser Systeme ohne Zwischenschliff erfolgen soll.
- Verlaufsmittel basierend auf Silikon-Makromer-Technologie erhöhen die Kraterrobustheit der Lacksysteme.
- Durch den Einsatz der neuartigen Verlaufsmittel wird eine Erhöhung der Oberflächenenergie des trockenen Lackes erzielt. Dies verbessert die Überlackierbarkeit mit der nächsten Lackschicht und kann sich positiv auf die Zwischenschichthaftung auswirken.

kalischen Eigenschaften dieser Bausteine und der darauf basierenden Additive maßgeschneidert an die jeweiligen Lacksysteme anzupassen. Weiterhin öffnet sich auf diesem Wege die Tür zu einer neuen, zweiten Generation von Verlaufsmitteln mit teils überraschenden und zunächst widersprüchlich erscheinenden Eigenschaften: Beispielsweise wird die Oberflächenspannung des flüssigen Beschichtungsmaterials stark reduziert, ohne dass die Oberflächenenergie der trockenen Beschichtung negativ beeinflusst wird (Abb. 2). Eine starke Reduktion der Oberflächenspannung des flüssigen Beschichtungsmaterials wird normalerweise durch den Einsatz von klassischen Silikonadditiven erreicht. Allerdings beeinflussen diese Silikonadditive aufgrund ihrer unpolaren Polysiloxankette die Oberflächenenergie der

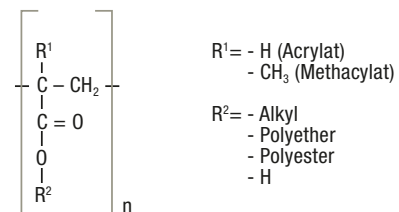


Abb. 1 // Schematische Struktur von Poly(meth)acrylaten; mit der Einstellung des Polymerisationsgrades n wird das Molekulargewicht abgestimmt und durch das Variieren von Gruppe R² wird die Polarität gesteuert.

Abb. 2 // Schematische Struktur von konventionellen und modernen Verlaufsadditiven.

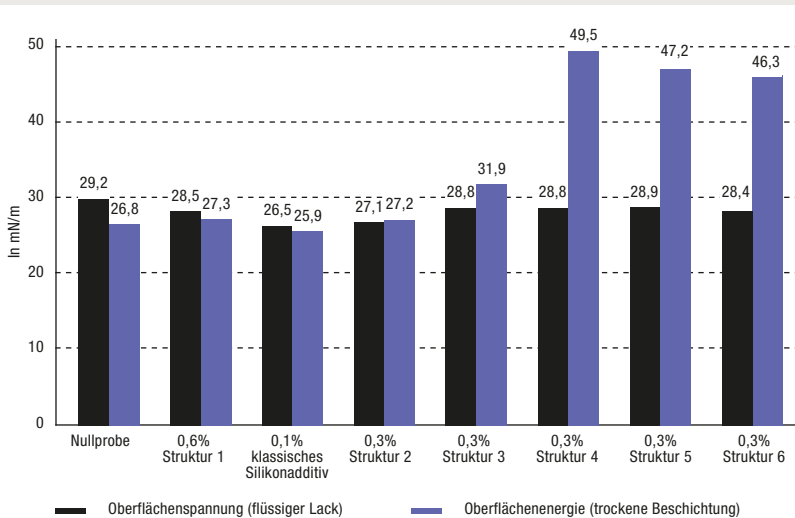
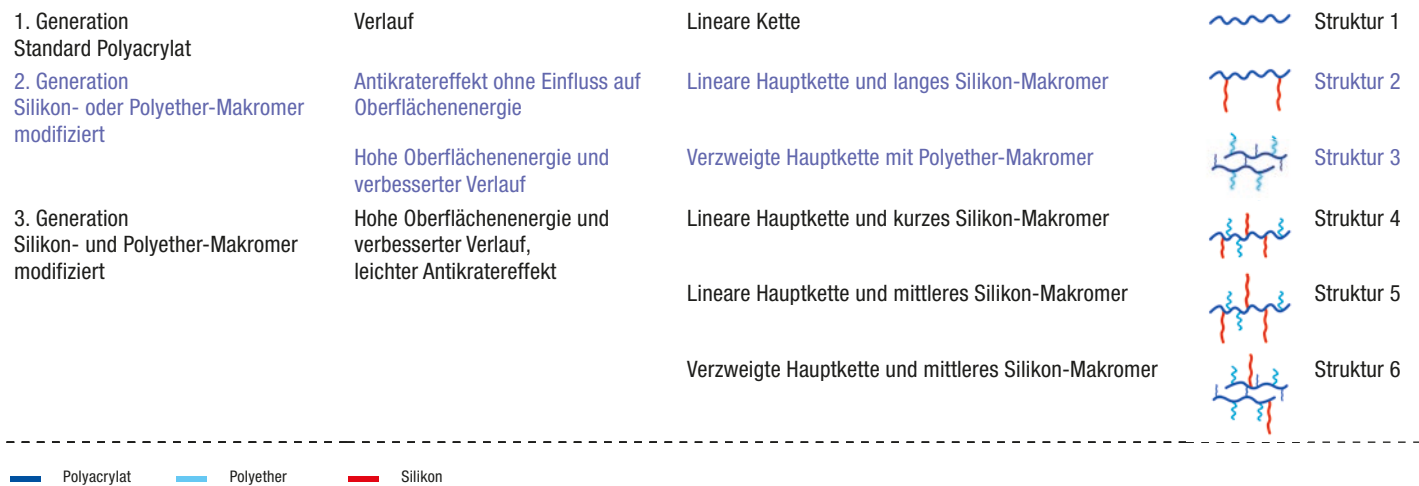


Abb. 3 // Gemessene Oberflächenspannungen und Oberflächenenergie eines konventionellen OEM-Automobilfüllers; Testsystem: Lösemittelhaltiger Füller basierend auf Setal 1671 SS-65, Setamine US-138 BB-70, Epikote 1001; Testmethode: Applikation: Glockenapplikation auf elektrotauchlackierten Blechen, Trocknungsbedingungen: 10 Min. ablüften, 20 Min. bei 160 °C.

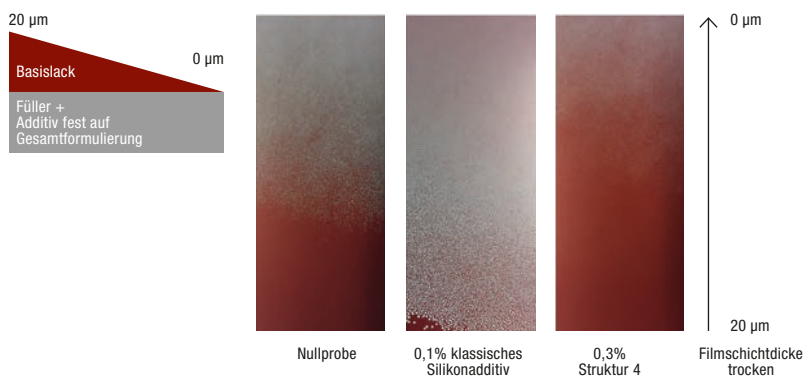


Abb. 4 // Benetzungsverhalten: durch eine Erhöhung der Oberflächenenergie verbessert sich die Benetzung des Basislackes.

trockenen Beschichtung stark. Durch die Herabsetzung der Oberflächenenergie wird die Überlackierbarkeit erschwert.

Um die Oberflächenenergie der trockenen Beschichtung zu erhöhen, kann ein weiteres Mitglied dieser zweiten Generation von Verlaufsadditiven eingesetzt werden. Diese moderne Art von Verlaufsadditiven wird durch den Aufbau von Polyether-Makromer-modifizierten Strukturen, die zusätzlich verzweigt sind, erhalten. Die so entstandenen Additive verbessern den Verlauf und bewirken eine Erhöhung der Oberflächenenergie der trockenen Beschichtung. Das Ergebnis ist eine deutlich verbesserte und damit leichtere Überlackierbarkeit (2).

Um die erwähnten vorteilhaften Eigenschaften in einem Produkt zu vereinen, wurde eine dritte Generation von Verlaufsadditiven entwickelt. In dieser dritten Generation wird die gesamte Bandbreite der Makromer-Technologie verwendet, sodass einzigartige Strukturen erhalten werden konnten. Durch das Kombinieren von Polyether- und Silikon-Makromeren wurden Verlaufsadditive entwickelt, die gleichzeitig Anti-Krater-Eigenschaften und einen besseren Verlauf mit sich bringen. Zudem wird die Oberflächenenergie der trockenen Beschichtung erhöht. Die neue Generation stellt damit einen Meilenstein in der Geschichte der Verlaufsadditive dar.

Silikon-Makromere bringen den Unterschied

Die Additive wurden in einem konventionellen 1K-OEM-Einbrennfüller basierend auf Polyester- und Melamin-Bindemittel getestet und mit klassischen Silikonadditiven bzw. Verlaufsadditiven auf Acrylat-Basis verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 zusammengefasst. Eine Messung der Oberflächenspannung des flüssigen Lackes per Ringabreißmethode nach Du Noüy zeigt, dass nur Additive mit

längeren Silikonketten (Silikonadditive und Silikon-Makromer-enthaltende Verlaufadditive mit der Struktur 2) eine deutliche Reduktion der Oberflächenspannung erzielen können.

Kürzere Silikonketten wie die Struktur 4 sowie die beiden silikonfreien Additive (Struktur 1 und Struktur 3 in Abb. 2) zeigen keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung.

Während die klassischen Silikonadditive die Oberflächenenergie verringern, wird beim Einsatz des Silikon-Makromer-basierten Verlaufsmittels mit den Strukturen 5 und 6 die Oberflächenspannung trotz Silikon nicht reduziert. Das rein Polyether-Makromer-basierte Verlaufsmittel 3 ist im Füller so verträglich, dass es sich kaum an der Grenzfläche orientiert und daher die Oberflächenenergie der trockenen Beschichtung nur gering erhöht. Sobald aber silikonhaltige Bausteine in das Polymer eingebaut werden, orientiert sich dieses schneller zur Grenzfläche, was sich in den deutlich höheren Oberflächenenergien widerspiegelt.

Der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Benetzung der nächsten Schicht zeigt sich sehr deutlich, wenn man den Füller mit einem wässrigen Basislack überlackiert (Abb. 4). Bereits bei deutlich niedriger Basislack-schichtdicke sieht man im Vergleich zur 0 Probe eine gute Benetzung auf den Proben mit höherer Oberflächenenergie, während die Beschichtung mit dem klassischen Silikonadditiv im Füller erheblich schlechter benetzt wird.

Das Beispiel in Abb. 4 zeigt, wie sich die Er-

höhung der Oberflächenenergie durch die Zugabe des Additivs der Struktur 4 (Abb. 2) positiv auf die Lackierqualität auswirkt.

Erhöhte Wirksamkeit auch bei niedrigeren Trocknungstemperaturen

Aufgrund der guten Verträglichkeit des Polyether-Makromers zeigte das Verlaufadditiv mit der Struktur 3 in Abb. 2 sowohl in konventionellen als auch in wässrigen Systemen eine zu geringe Wirksamkeit. In wässrigen Systemen, welche bei Raumtemperatur oder bei geringer Temperatur getrocknet werden,

orientiert sich das Additiv mit der Struktur 3 oft nicht ausreichend an der Grenzfläche, um eine signifikante Erhöhung der Oberflächenenergie zu erzielen. Wie in Abb. 5 zu erkennen ist, kann mit den Silikon- und Polyether-Makromer-modifizierten Strukturen 4 und 6 in diesen Systemen ein deutlich größerer Effekt erzielt werden. Widersprüchlich scheint die Tatsache, dass das Additiv mit der Struktur 6 trotz längerer Silikonketten eine stärkere Erhöhung der Oberflächenenergie bewirkt als das Additiv mit der Struktur 4. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Additive mit zunehmender Silikonkettenlänge unverträglich-

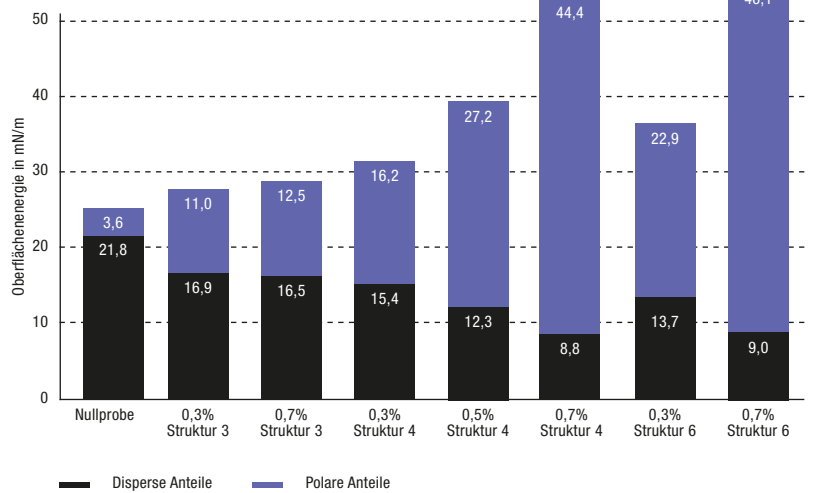


Abb. 5 // Gemessene Oberflächenenergie eines wässrigen Basislackes nach 10 Minuten Trocknung bei 80 °C.

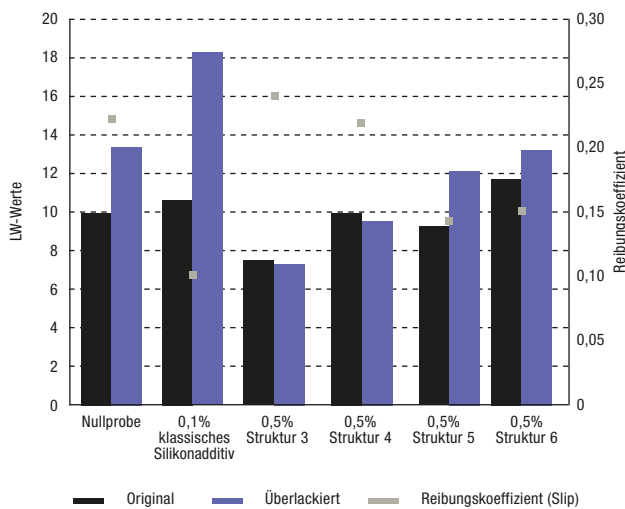


Abb. 6 // Messung des Verlaufes eines ESTA-lackierten weißen Wasserdecklackes direkt und nach Reparatur mit sich selbst und Slip-Messung dieser Lacke.

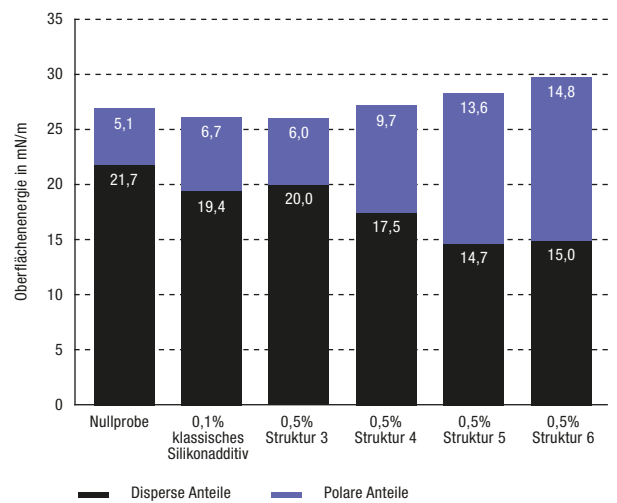


Abb. 7 // Gemessene Oberflächenenergie eines ESTA-lackierten weißen Wasserdecklackes.

cher werden und sich hierdurch stärker an der Grenzfläche Lack-Luft orientieren.

Die Welligkeit immer im Blick

Interessant sind die neuen Strukturen ebenfalls in Hydrodecklacken. Auch in diesen Systemen wird normalerweise die Untergrundbenetzung über klassische Silikontenside erzeugt. Um den Lack kraterunempfindlich zu machen, werden üblicherweise klassische Silikonadditive eingesetzt. Zusätzlich bringen diese Produkte auch Oberflächenglätte. Diese Silikone bewirken aber gleichzeitig eine Reduktion der Oberflächenenergie, was bei Einfachlackierung jedoch kein Problem darstellt. Muss der Decklack allerdings zwecks Reparatur oder Optik (zum Beispiel Zweifarbigkeit) noch einmal überlackiert werden, führt die niedrigere Oberflächenenergie nicht nur zu einer schlechteren Benetzung, sondern auch zu einem schlechteren Verlauf. Während das Additiv mit der kürzeren Silikonkette (Struktur 4 in Abb. 2) keine Reduktion des Gleitwiderstandes (Slips) zeigte, bewirkten die Additive mit längeren Silikonketten (Struktur 5 und Struktur 6 in Abb. 2) bereits eine deutliche Erhöhung des Slips (Abb. 6).

Auch beim Decklack lässt sich der Trend mit dem Anstieg der gesamten Oberflächenenergie nachweisen. Ein deutlicher Anstieg der polaren Anteile mit steigender Silikonkettenlänge ist zu beobachten (Abb. 7).

Die Zukunft ist „makromer“

Mit einer neuartigen dritten Generation von Verlaufsmitteln ist es gelungen, die Aussage, dass silikonhaltige Additive die Oberflächenenergie reduzieren bzw. sich bestenfalls neutral darauf auswirken, zu widerlegen. Der Zugang zu diesen Additiven ist durch den Einsatz der Makromer-Technologie gegeben. Die so hergestellten neuen Verlaufsmittel bieten in vielen verschiedenen Anwendungen entscheidende Vorteile im Vergleich zur klassischen Silikon- bzw. Acrylat-Chemie. Aufgrund der vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten bleibt es spannend, welche weiteren Effekte in der Zukunft noch durch diese Technologie erzielt werden können.

Danksagung

Die Autoren danken den Kolleginnen und Kollegen Frau Dr. Jia Cheng, Frau Petra Della Valentina, Herrn Olaf Muschiolik und Herrn Manfred Gerharts für die maßgebliche Mitwirkung an der Entstehung dieses Artikels.

Literatur

- [1] F. J. Micale, M. K. Sharma: Surface Phenomena and Fine Particles in Water-Based Coatings and Printing Technology, 1991, Springer US, S. 1–2, S. 299–307
 [2] M. Heekeren, M. Bessel, G. Jaunky: Hydrophiles Polyacrylat verbessert Verlauf und Zwischenschichthaftung. FARBE UND LACK 2014, 120 (12), S. 42–48

MARK HEEKEREN

machte zunächst eine Ausbildung zum Chemielaboranten. Nach der Weiterbildung zum Chemietechniker übernahm er 1998 bei Byk-Chemie eine Position im technischen Kundenservice für Additive in Automobil-lacken. Seit 2011 leitet er das technische Servicelabor für Automobil-OEMs, Autoreparatur- und Flugzeug-lacke und ist für den technischen Kundenservice in verschiedenen Ländern verantwortlich.

DR. MARC EBERHARDT

studierte Chemie an der Universität Mainz. Nach seiner Promotion an der Universität Mainz übernahm er 2006 bei Byk-Chemie eine Position in der Forschung und Entwicklung im Bereich Rheologie Additive. Seit 2014 leitet er das Labor für Oberflächenadditive. Er ist u. a. für Verlaufsmittel, Additive für Pulverlacke, UV-, Nano- und spezielle Oberflächen-Additive sowie für neue Technologien verantwortlich.



DR. GUILLAUME JAUNKY

studierte Chemie an der Université Louis Pasteur, Straßburg (PhD in Supramolekularer Chemie in 2001) und anschließend an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Mühlhausen (Master in Formulierungsschemie in 2003). Nach seinem Abschluss ging er 2004 zu Agfa-Gevaert, Belgien, wo er sich mit der Entwicklung von polymeren Netz- und Dispergiemitteln für Inkjet-Tinten beschäftigte. In 2006 wechselte er zu Byk-Chemie. Derzeit ist er Leiter der Technologiegruppe Oberfläche. Zu seinem Verantwortungsbereich gehören die Oberflächenadditive, die Entschäumer und die Alkoxylierung.



DR. MAJDI AL-MASRI

studierte Chemie an der Universität Hamburg. Nach verschiedenen Tätigkeiten am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, dem GKSS Forschungszentrum und anschließend der Esta e. K. trat er 2007 dem Altana Konzern als Leiter der F&E Tränkmittel für die Elektroisolierung der Elantas Division in Hamburg bei. 2015 wechselte er zum Byk Geschäftsbereich und leitet seit dem die Forschung auf dem Gebiet Oberfläche bei Byk-Chemie in Wesel.



FARBEUNDLACK // LIVE

Mehr Informationen und Daten zum Fokusthema
Automobillacke
 am 6. Dezember um 11 Uhr
www.farbeundlack.de/live



Lacktechnologie – Basiswissen intensiv



MARK HEEKEREN
Byk-Chemie

Vielfältig einsetzbar

INTERVIEW // DIE NEUEN ADDITIVE KÖNNEN IN SEHR UNTERSCHIEDLICHEN SYSTEMEN VERWENDET WERDEN UND BIETEN EINE VERBESSERTE WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN DEN LACKSCHICHTEN.

In welchen Bindemittelsystemen kommen die Makromere zum Einsatz?

Die makromermodifizierten Acrylate wurden gezielt so entwickelt, dass eine Verwendung in sehr unterschiedlichen Systemen möglich ist. Dadurch ist der Einsatz sowohl in wässrigen wie auch in Lösungsmittelhaltigen Lacken möglich. Aufgrund der Tatsache, dass die Additive 100%ig sind, können diese natürlich auch in UV- wie auch in 100%igen-Systemen eingesetzt werden.

Wird durch den Einsatz der Makromere die Stabilität bei Bewitterung verstärkt oder geschwächt?

Die besondere Stärke der neuen Additive liegt in den verbesserten Wechselwirkungen zwischen den Lackschichten. Beispiele sind eine bessere Benetzung der Folgeschicht oder verbesserte Anti-Kratereigenschaften bei guter Überlackierbarkeit. Bei Verwendung in der letzten Lackschicht sollte ein möglicher Einfluss auf die Wasserempfindlichkeit geprüft werden.

Hat die steigende Polarität Einfluss auf andere Eigenschaften von Hydrodecklacken, wie Verschmutzungsneigung, Self-healing-Effekte etc.?

Bisher haben wir beim Einsatz der Additive keinen Einfluss auf die oben beschriebenen Effekte beobachtet, was sicherlich auch daran liegt, dass die Produkte nicht in die Bindemittelmatrix einbaubar sind.

// Kontakt: Mark.Heekeren@altana.com
Das Interview führte Damir Gagro.



Lernen Sie die gesamte Wertschöpfungskette einer Beschichtung in fünf Modulen kennen. Lacktechnologie von den naturwissenschaftlichen Grundkenntnissen über Rohstoffe, Lackformulierung, Applikation, Filmbildung bis zur Charakterisierung werden praxisbezogen vermittelt.

Modul 3 //

Lackeigenschaften und Filmbildung
24. – 26. Januar 2018



Modul 4 //

Lackieren - aber richtig!
05. – 08. Februar 2018

Modul 5 //

Die Beschichtung – prüfen, messen, bewerten
21. – 23. März 2018

Modul 1 //

Das Bindemittel- Rückgrat eines Beschichtungssystems
13. – 16. November 2018

Modul 2 //

Der Lack – Rohstoffe, Rezeptierung, Herstellung
3. – 7. Dezember 2018

Detaillierte Informationen und Online-Anmeldung finden Sie hier:

www.farbeundlack.de/lacktechnologie

Ihr Kontakt
Kristin Roubinek // Vincentz Network
Plathnerstr. 4c // 30175 Hannover
T +49 511 9910-274 // F +49 511 9910-279
kristin.roubinek@vincentz.net

