

WorléePur Si

Eigenschaften silanfunktioneller Polyurethan-Urea Bindemittel gegenüber klassischer Zweikomponenten Polyurethanlacke



Dr. Anke Wiegand
Lars Ossenschmidt

Dezember 2021

Eigenschaften silanfunktioneller Polyurethan-Urea Bindemittel gegenüber klassischer Zweikomponenten Polyurethanlacke

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	2
Klassische Zweikomponenten-Polyurethanlacke	2
Chemischer Aufbau	2
Grundlagen der Vernetzung.....	3
High Solid vs. konventionelle Systeme.....	3
Limitierungen bei der Weiterentwicklung der Systeme	6
Silanfunktionelle Polyurethan-Urea Bindemittel auf Basis der WorléePur Si Technologie	7
Chemischer Aufbau	7
Vernetzung und Katalyse.....	9
.....	10
Bildung von Überstrukturen.....	10
Eigenschaften im Vergleich zu klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacke	11
Topf- und Verarbeitungszeit	11
Unterschiede und Erklärung	13
Lagerung bereits aktivierter Lacke	13
Trocknung und Vernetzung	15
Unterschiede und Erklärung	18
Entwicklungsmöglichkeiten, Produkteigenschaften und Anwendungsbeispiele	19
Entwicklungsmöglichkeiten	19
Nomenklatur.....	20
Eigenschaften im Vergleich – WorléePur Si 2021, 2031 und 4011.....	20
Einfache Decklackrezeptur.....	21
Technische Daten der verarbeitungsfertigen Lacke.....	22
Topf- bzw. Verarbeitungszeit	23
Trocknungseigenschaften und Härteentwicklung.....	24
Einige mechanische Eigenschaften	25
Beständigkeit QUV Schnellbewitterung	26
Ausblick	27

Einleitung

Die Entdeckung der Polyurethane in den 1930er Jahren durch eine Forschergruppe um Otto Bayer veränderte nicht nur die Lackindustrie nachhaltig.

Die Urethangruppe [Abb.1] zeichnet alle Polyurethane, wie zum Beispiel Polyurethandispersionen, Zweikomponenten-Polyurethanlacke, urethanisierte Alkydharze oder auch feuchtigkeitshärtende Prepolymere aus.

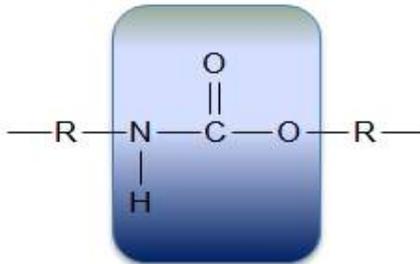


Abbildung 1: Urethan-Gruppe

Diese Gruppe bestimmt dabei einen wesentlichen Anteil der Eigenschaften der Bindemittel- oder Lacksysteme in denen diese enthalten sind. Die Eigenschaften umfassen zum Beispiel die chemische Beständigkeit, Wetterfestigkeit, den Abrieb oder auch die Haftungseigenschaften. Ausgehend vom verwendeten Polyol erhält man weiche und flexible, zäh elastische oder harte Lackfilme.

Seit der Entdeckung der Polyurethane wurden gerade im Bereich der Beschichtungsstoffe vielfältige Systeme entwickelt. Auch heute entspricht die Polyurethan-Technologie dem Stand der Technik und wird meist in Lacksystemen eingesetzt, an die hohe Maßstäbe angelegt werden.

Klassische Zweikomponenten-Polyurethanlacke

Chemischer Aufbau

Bei der Formulierung von klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacken kommen verschiedene Hydroxylgruppen-tragende Polyole zum Einsatz. Diese bilden meist die Bindemittelbasis in der sogenannten Komponente A. Entsprechend der später gewünschten Eigenschaften können vielfältige Polyole wie zum Beispiel Polyacrylate [Abb. 2], Polyester [Abb. 3], Polyether, Polycarbonatdiole [Abb. 4] und andere alleine oder in Kombination zum Einsatz kommen.

So führen zum Beispiel Polyacrylate in der Regel zu einer schnelleren Trocknung und höheren Härte als Polyester. Dafür weisen diese meist bessere mechanische Eigenschaften wie etwa eine bessere Flexibilität auf.

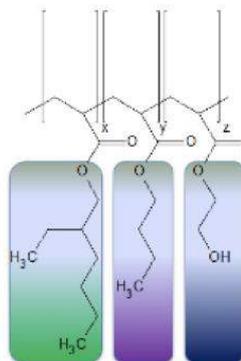


Abbildung 2:
Polyacrylat

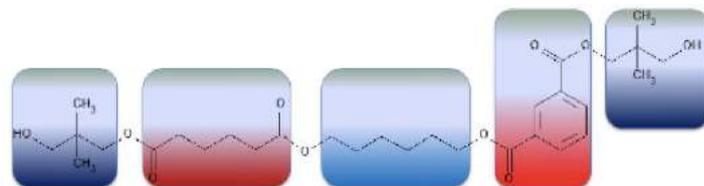


Abbildung 3: Polyester

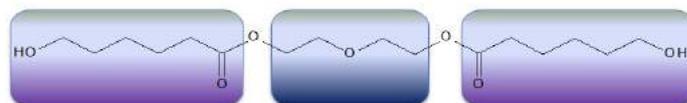


Abbildung 4: Polycarbonatdiol

In Kombination mit dem Lackisocyanat [Abb. 5] können die Polyole vernetzen und bilden die Urethangruppe. Dieses Lackisocyanat wird meist in der sogenannten Komponente B eingesetzt.

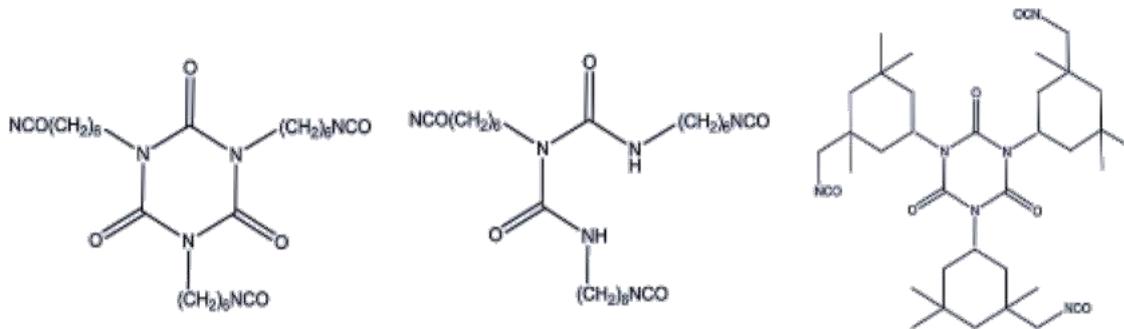


Abbildung 5: Lackisocyanate - HDI Trimer, HDI Biuret und IPDI Trimer

Grundlagen der Vernetzung

Vor der Applikation der Beschichtungsstoffe werden die Polyol-enthaltene Komponente A mit der Lackisocyanat-enthaltene Komponente B gemischt und die Reaktion der Hydroxylgruppen der Polyole mit den Isocyanatgruppen der Lackisocyanate kann starten. Hierbei handelt es sich um eine Additionsreaktion [Abb. 6]. Diese Reaktion findet in einem bestimmten Zeitraum statt und kann üblicherweise nicht mehr gestoppt werden.

Bei der Reaktion bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk bei steigender Lackviskosität aus. Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist die Viskosität zu hoch, um den Lack weiterhin zu verarbeiten. Diese Zeit nennt man Topf- bzw. Verarbeitungszeit.

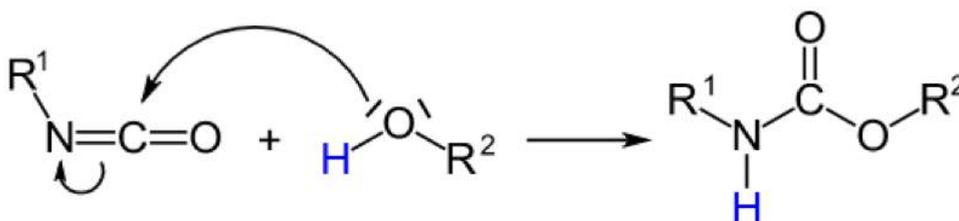


Abbildung 6: Additionsreaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppe

High Solid vs. konventionelle Systeme

Im Laufe der Zeit wurde es notwendig die Gehalte an organischen Lösungsmitteln auch in Zweikomponenten-Polyurethanlacken zu senken. Gründe hierfür sind zum Beispiel eine bessere Umweltverträglichkeit oder auch ein besserer Gesundheitsschutz.

Hierzu ist es notwendig den nichtflüchtigen Anteil der Lacksysteme zu erhöhen, was durch festkörperreiche Lackisocyanate und auch Bindemittel erreicht wird.

Die festkörperreichen Bindemittel müssen gegenüber konventionellen Produkten einen höheren nichtflüchtigen Anteil bei dennoch ähnlicher Viskositätslage aufweisen. Dies kann erreicht werden, indem man die mittlere Molmasse senkt und gleichzeitig eine engere Molmassenverteilung anstrebt. Bei der Vernetzung dieser Produkte mit

Lackisocyanaten führt das allerdings zu einem langsameren Aufbau des Molekulargewichts und dementsprechend zu einer langsameren Trocknung. Am Ende der Trocknung muss auch der High Solid sehr gut vernetzt sein und kleinere Molekülketten benötigen hierfür einfach länger.

Zur Verdeutlichung kann man entsprechende Produkte vergleichen. Tabelle 1 zeigt den Vergleich eines konventionellen mit einem High Solid Acrylat. Beide Produkte weisen einen vergleichbaren Gehalt an Hydroxylgruppen auf, werden also auch vergleichbare Beständigkeitseigenschaften im vollständig ausgehärteten Film erzielen.

Das High Solid Produkt zeigt mit 75% gegenüber 60% einen deutlich höheren nichtflüchtigen Anteil auf. Die Viskositäten sind bei den jeweiligen nichtflüchtigen Anteilen vergleichbar.

	Konventionelles Acrylat	High Solid Acrylat
Nichtflüchtiger Anteil	60%	75%
Viskosität	3.500 – 5.000 m·Pas	5.000 – 10.000 m·Pas
OH Gehalt auf Festanteil	4.5%	4.5%

Tabelle 1: Vergleich Polyacrylate - konventionell vs. High Solid

Der Einsatz solcher High Solid Polyacrylate führt in entsprechenden Lacksystemen zu deutlich höheren nichtflüchtigen Anteilen und reduzierten Gehalten an flüchtigen organischen Verbindungen. Zur Verdeutlichung kann man sich anschauen, wie sich der Einsatz beider Produkte in vergleichbaren Lacksystemen auswirkt. Hierzu wurden beide Bindemittel für die Formulierung eines Klarlackes eingesetzt und auf die gleiche Verarbeitungviskosität eingestellt. In Tabelle 2 kann man gut erkennen, dass der Lack auf Basis des High Solid Polyacrylates im verarbeitungsfertigen Zustand einen etwa zehn Prozent höheren nichtflüchtigen Anteil aufweist. Das führt dazu, dass der Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen um mehr als 100 Gramm pro Liter Lack sinkt. Betrachtet man nur diese Eigenschaften und die ausgehärtete Lackoberfläche, ist zumindest die Formulierung solcher lösemittelarmen Lacke gut möglich.

Allerdings ist es für den Verarbeiter auf der anderen Seite auch wichtig, dass die zu verarbeitenden Lacke ausreichend schnell trocknen, um zu lange Standzeiten zu vermeiden. Und gerade hier zeigen sich große Unterschiede bei der Verwendung der Bindemittel.

Bereits bei der Antrocknung (Staubtrocken) kann man in Tabelle 2 große Unterschiede feststellen. Der High Solid Lack muss zwar weniger Lösemittel abgeben als der konventionelle, führt aber durch das geringere Molekulargewicht bei nur kurzer Vernetzungszeit zu klebrigeren Filmen. Diese Trocknungsverzögerung kann man bei dem ganzen Härtingsprozess beobachten. Insbesondere bei der Prüfung der Trockengrade unter Last mit 20 N beim Trockengrad 4 und 200 N beim Trockengrad 6 kann man die stark verzögerte Trocknung feststellen.

	konventionell	High Solid
Staubtrocken	15 min	100 min
Klebfrei	180 min	240 min
Trockengrad 4	180 min	480 min
Trockengrad 6	240 min	> 9 h / < 16 h

Tabelle 2: Trocknungsvergleich Polyacrylat - konventionell vs. High Solid

Auch die grundsätzliche Härte der Lacke ist unterschiedlich. Die Abbildung 7 zeigt die Pendelhärteentwicklung im Vergleich. Die Anfangshärte, aber auch die Endhärte des High Solid Lacks, ist spürbar geringer als bei dem Lack auf Basis des konventionellen Bindemittels.

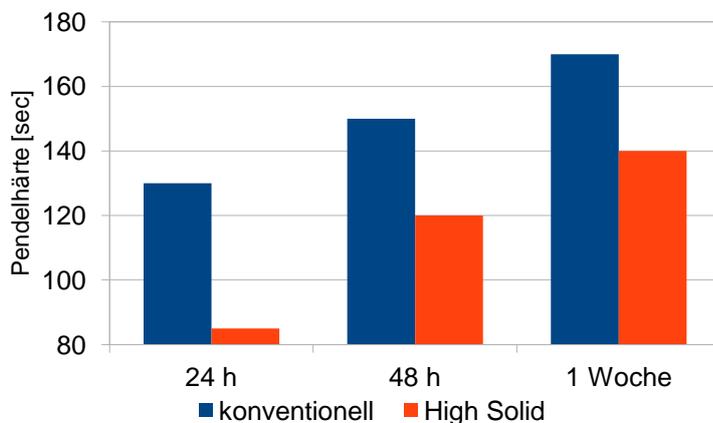


Abbildung 7: Pendelhärte Polyacrylat – konv. vs. High Solid

Gerade die Trocknungseigenschaften, aber auch die Härteentwicklung lässt sich durch geringe Zusätze von geeigneten Katalysatoren beschleunigen. Diese Katalysatoren akzelerieren die Reaktion zwischen den Isocyanat- und Hydroxylgruppen. Als Katalysatoren kommen grundsätzlich unterschiedliche Produkte in Frage. Es eignen sich hier insbesondere tertiäre Amine und Metallsalze auf Basis von zum Beispiel Zinn-, Zink und Bismut.

In Tabelle 3 sieht man den Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die Trocknungseigenschaften eines festkörperreichen Zweikomponenten-Polyurethanlackes. Ohne Katalysator benötigt der Lack 600 Minuten um den Trockengrad 4 zu erreichen. Je nach Katalysator sinkt die Zeit in diesem Fall auf 350 oder 230 Minuten.

	ohne	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
Trockengrad 1	30 min	20 min	20 min	20 min
Trockengrad 4	600 min	350 min	350 min	230 min

Tabelle 3: Trocknung - verschiedene Katalysatoren in 2 K HS Decklack

Neben der Beschleunigung der Trocknung sorgen die Katalysatoren auch für eine höhere Härte des Lacksystems. In Abbildung 8 kann man gut erkennen, dass insbesondere die Anfangshärte des Lacksystems nach 24 Stunden spürbar erhöht

wird. Die Pendelhärte liegt in diesen Fällen bis zu 50 Sekunden höher. Allerdings kann man bereits nach 48 Stunden feststellen, dass sich die Pendelhärte wieder angleicht.

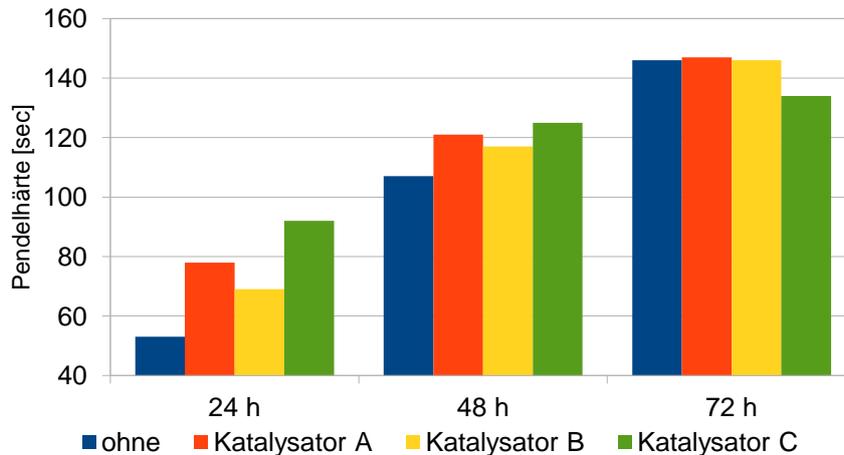


Abbildung 8: Pendelhärte verschiedene Katalysatoren in 2 K HS Decklacken

Nach 72 Stunden liegen alle Lacke auf demselben Niveau. Der Lack mit Katalysator C zeigt sogar eine geringere Härte als der nicht-katalysierte Lack.

Auf der anderen Seite darf man allerdings nicht vergessen, dass eine Beschleunigung der Trocknung durch den Einsatz von geeigneten Katalysatoren in der Regel auch zu einer schnelleren Erhöhung der Viskosität führt. Bei der Annahme, dass eine Verdopplung der Viskosität das Ende der Topfzeit bedeutet, lassen sich die katalysierten Lacke nicht so lange verarbeiten, wie der nicht-katalysierte. Ist der nicht-katalysierte Lack noch nach mehr als sechs Stunden gut zu verarbeiten, kann das beim Einsatz des Katalysators C nur noch zwischen zwei und vier Stunden gewährleistet werden [Tab.4].

	ohne	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
Start	24 sec	27 sec	27 sec	26 sec
2 h	30 sec	42 sec	43 sec	43 sec
4 h	35 sec	55 sec	49 sec	57 sec
6 h	40 sec	67 sec	61 sec	69 sec

Tabelle 4: Anstieg der Viskosität - verschiedene Katalysatoren in 2 K HS Decklacken

Limitierungen bei der Weiterentwicklung der Systeme

Zusammenfassend kann man einige Dinge festhalten. Bei der Weiterentwicklung von insbesondere Bindemitteln für Zweikomponenten-Polyurethanlacken stößt man an einige Grenzen, die sich durch die Technologie ergeben.

Die Erhöhung des nichtflüchtigen Anteils und damit die Reduzierung des Lösemittelanteils bedingt eine Herabsetzung des Molekulargewichts bei engerer Molmassenverteilung. Hierbei wird üblicherweise aber auch die Reaktivität der Systeme bei gleichem Hydroxyolgehalt reduziert. Eine Verringerung des

Lösemittelbedarfs ist bei gleichzeitig verbesserter Trocknung üblicherweise nicht möglich.

Durch geeignete Katalysatoren können die Trocknungs- und Vernetzungseigenschaften optimiert werden. Bedingt durch die Vernetzungsart wird hier aber auch der Viskositätsanstieg beschleunigt, was eine verringerte Topf- bzw. Verarbeitungszeit bedeutet. Zu hohe Reaktivitäten können den Einsatz von sogenannten Zweikomponenten-Spritzanlagen notwendig machen. Hier werden die Komponente A und B erst direkt vor Applikation in einer Mischkammer vor der Spritzdüse vermischt. Dies erhöht den Aufwand insbesondere an die Anlagentechnik und verlangt den Einsatz von hochqualifiziertem Personal. Daher wird in der Regel versucht, auf solche Verfahren zu verzichten.

Silanfunktionelle Polyurethan-Urea Bindemittel auf Basis der WorléePur Si Technologie

Produkte auf Basis der sogenannten WorléePur Si Technologie können als Basis für eine Optimierung der Limitierungen der klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacke dienen. Sie bauen auf verfügbaren und bekannten Technologien auf und beinhalten auch Urethan-Gruppen, sind also verwandt mit den klassischen Polyurethanen.

Chemischer Aufbau

Die Produkte der WorléePur Si Reihe basieren auf einer Vielzahl chemischer Komponenten und enthalten verschiedene wesentliche eigenschaftsgebende Gruppen.

Abbildung 9 zeigt den chemischen Aufbau. Die Produkte auf Basis dieser Technologie

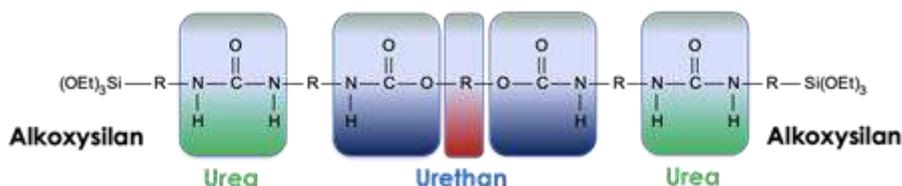


Abbildung 9: Chemischer Aufbau der WorléePur Si Technologie

sind silanfunktionelle Polyurethan-Urea Bindemittel. Sie sind ebenfalls Blockcopolymer mit Hart- und Weichsegmenten und anorganisch-organische Hybridbindemittel.

Hergestellt werden die Produkte in verschiedenen Schritten. Die Basis für die Technologie bildet ein Polyol. Dieser Grundkörper stellt in der Regel das Weichsegment dar. Es beeinflusst im Wesentlichen die Flexibilität, Hydrolyse und Lichtbeständigkeit. Grundsätzlich sind eine Vielzahl von Polyolen möglich, die alleine oder in Kombination eingesetzt werden können. Es sind Polyole wie zum Beispiel Alkydharze, Polyester, Polycarbonatdiole, Polyether oder auch Polyacrylate möglich. Diese Basisprodukte müssen in der Regel speziell für das nachfolgende Herstellungsverfahren entwickelt und angepasst werden.

Die Polyole werden entsprechend dem Einsatzzweck ausgewählt. So eignen sich Alkydharz basierte Produkte später für den Einsatz in, zum Beispiel Malerlacken, Lasuren oder auch Bodenölen. Hier sorgen die Produkte für eine angenehmere

Verarbeitung mittels Pinsel und Rolle. Ebenfalls sind diese Produkte besser verträglich mit bekannten Lösungsmitteln wie zum Beispiel entaromatisierten Kohlenwasserstoffen oder Glykolethern.

In schnelltroknenden Systemen für den Innenbereich, Grundierungen oder zur Erzielung von speziellen haptischen Effekten eignen sich Polyether als Basispolyol. Sie sind sehr vielfältig formulierbar und ermöglichen verschiedenste Eigenschaften, wie zum Beispiel extrem harte oder auch extrem weiche Endprodukte. Auf der anderen Seite ist ihre Wetter- bzw. Lichtbeständigkeit nicht optimal.

Wenn man beständige und hochwertige Produkte für u.a. Außenanwendungen benötigt, dann eignen sich Polyester oder auch Polycarbonatdiole als Basispolyol. Beide Technologien lassen ebenfalls eine vielfältige Variation auf die Gegebenheiten zu.

Zur weiteren Optimierung der Eigenschaften kann der Einsatz einer Kombination verschiedener Polyole notwendig sein, was normalerweise technisch kein Problem darstellt.

Im ersten Reaktionsschritt der Technologie werden die Polyole mit einem Isocyanatmonomer umgesetzt. Aufgrund der später erwarteten Eigenschaften in Bezug auf Vergilbung und Außenbeständigkeit werden üblicherweise aliphatische Isocyanatmonomere wie zum Beispiel Isophorondiisocyanat (IPDI) oder Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMDI) eingesetzt. Diese führen im Überschuss eingesetzt zu einem isocyanathaltigen Prepolymer.

Bei dieser Reaktion wird die Urethan-Gruppe gebildet, welche eine der enthaltenen Hartsegmente ist. Damit sorgt sie für eine gute Zugfestigkeit, Zähelastizität, Härte und Abriebfestigkeit.

Das bereits genannte isocyanathaltige Prepolymer wird in einem weiteren Reaktionsschritt mit einem Aminosilan umgesetzt. Hierbei wird die Urea-Gruppe gebildet und gleichzeitig eine Alkoxysilan-Gruppe in das Polymer eingeführt.

Auch die Urea-Gruppe ist eines der genannten Hartsegmente. Gegenüber Urethan-Gruppen sorgt diese Gruppe eher für eine Verbesserung der Härte und zusätzlich eine optimierte Kratzfestigkeit. Eigenschaften wie Zugfestigkeit oder Zähelastizität wird eher nicht durch diese Gruppe optimiert.

Die eingeführte Alkoxysilan-Gruppe ist für die spätere chemische Vernetzung der Produkte der WorléePur Si Technologie verantwortlich. Zusätzlich trägt sie den anorganischen Bestandteil Silicium. Die Gruppe sorgt daher zusätzlich für eine weiterhin verbesserte Kratzfestigkeit, Hydrophobizität und verbesserte thermische Stabilität.

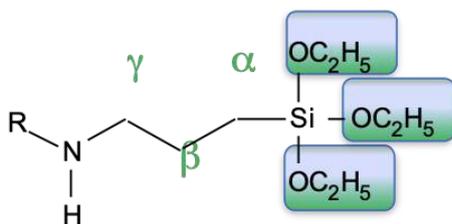


Abbildung 10: γ - Silanterminiert

Die vorgestellten Produkte sind γ - silanterminierte Bindemittel [Abb. 10]. Diese weisen gegenüber α - silanterminierten Produkten [Abb. 11] eine höhere Flexibilität, verbesserte Hydrophobizität und thermische Stabilität auf. Allerdings findet auch die chemische Vernetzung langsamer statt.

Daneben handelt es sich um Ethoxysilane, das heißt sie spalten bei der

chemischen Vernetzung Ethanole ab.

Gegenüber Methoxysilanen, welche bei der Vernetzung Methanol abspalten, sorgt das für eine deutlich verbesserte Lagerstabilität der Produkte aber auch langsamere Trocknung. Doch allein schon das Methanol als

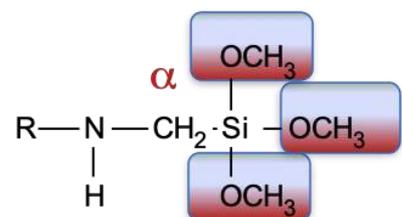


Abbildung 11: α Silanterminiert

Blockierungsgruppe der Methoxysilane kann aufgrund der Kennzeichnung zu Schwierigkeiten führen.

Vernetzung und Katalyse

Die Vernetzung der silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel erfolgt wie bei anderen silanfunktionellen Systemen auch in zwei Phasen entsprechend dem Sol-/Gel-Prozess. Die zwei Phasen sind zum einen die Hydrolyse [Abb. 12], für die Wasser zum Beispiel aus der Luft benötigt wird. Hierbei spaltet das Blockierungsmittel Ethanol ab und es wird eine Silanolgruppe gebildet. Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Der abgespaltene Alkohol muss abgeführt werden, damit die

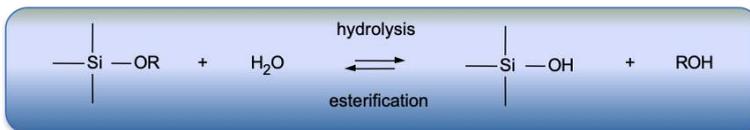


Abbildung 12: Hydrolyse der Ethoxysilangruppen

man in zwei verschiedene Schritte einteilen, die für die Trocknung in Lacken wichtig sind. Solange der Wassergehalt genügend groß ist, kann sich eine ausreichende Anzahl an Silanolgruppen bilden [Abb. 13], welche im Folgenden direkt mit jeweils einer anderen Silanolgruppe vernetzen kann und unter Wasserabspaltung ein Siloxan bildet. Diese Reaktion findet im Wesentlichen dort statt, wo der Gehalt an Wasser am größten ist, also an der

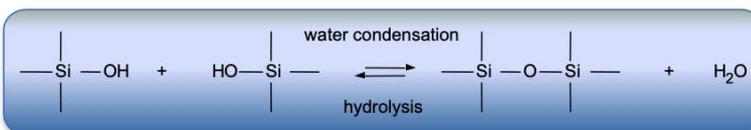


Abbildung 13: Kondensation mit Wasserüberschuss

eine vollständige Hydrolyse der Silangruppen zur Verfügung. Wenn die Kondensation nur mit ausreichend Wasser und somit genügend Silanolgruppen stattfinden kann, würde die Vernetzung jetzt stoppen und der Lack könnte nicht in üblichen oder hohen Schichtdicken trocknen. Allerdings können die Polymere auch vernetzen, wenn nicht genügend Silanolgruppen zur Verfügung stehen. In diesem Fall können gebildete Silanolgruppen direkt mit einer Ethoxysilangruppe unter Abspaltung von Ethanol zu einem Siloxan vernetzen [Abb. 14]. Dieser Kondensationsschritt sorgt dafür, dass die applizierten Lacke in dickeren Schichten gut durchtrocknen.

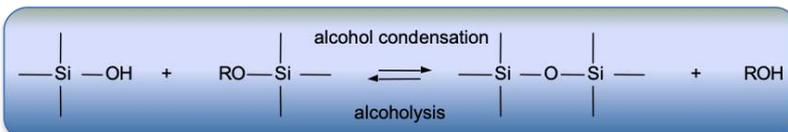


Abbildung 14: Kondensation mit Alkoholüberschuss

Hydrolyse im ausreichenden Maße stattfinden kann. Die zweite Phase ist die Polykondensation, also die eigentliche Vernetzung der Moleküle. Diese Phase kann man in zwei verschiedene Schritte einteilen, die für die Trocknung in Lacken wichtig sind. Solange der Wassergehalt genügend groß ist, kann sich eine ausreichende Anzahl an Silanolgruppen bilden [Abb. 13], welche im Folgenden direkt mit jeweils einer anderen Silanolgruppe vernetzen kann und unter Wasserabspaltung ein Siloxan bildet. Diese Reaktion findet im Wesentlichen dort statt, wo der Gehalt an Wasser am größten ist, also an der applizierten Lackoberfläche. Sobald die Lackoberfläche ausreichend getrocknet ist, steht gegebenenfalls nicht mehr ausreichend Wasser für

Grundsätzlich sind die Bindemittel auf Basis der WorléePur Si Technologie relativ reaktionsträge, was insbesondere für die Lagerstabilität sehr wichtig ist. Für die chemische

Vernetzung ist deshalb allerdings ein Katalysator notwendig, der sowohl die Hydrolyse, als auch die Kondensation katalysiert und somit ausreichend schnell ermöglicht. Säurekatalysatoren haben sich in vielen Versuchen dafür als sehr geeignet herausgestellt. Grundsätzlich sind im Lackbereich bekannte Säuren die para-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure oder auch Alkylphosphate. Dabei findet die chemische Vernetzung mit steigender Säurestärke schneller statt. Abhängig von

der gewählten Lackrezeptur ist es daher möglich, eine gute Balance zwischen chemischer Vernetzung und Topf- bzw. Verarbeitungszeit zu erzielen.

Hier haben insbesondere spezielle Alkylphosphate [Abb. 15] sehr gute Ergebnisse erzielt.

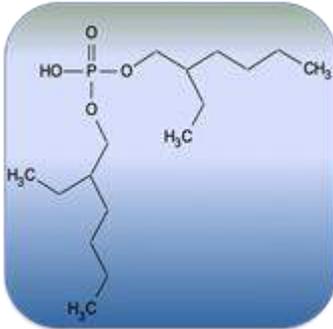


Abbildung 15: spezielles Alkylphosphat

Bildung von Überstrukturen

Polyurethane und Polyureas neigen grundsätzlich zu einer ausgeprägten Phasenseparation [Abb. 16] während der Filmbildung. Hierbei bilden sich kristalline / harte Bereiche in kristalliner Matrix. Diese Phasenseparation findet durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Polymerketten statt. Urethane können einzähnige Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Ureas haben sowohl die Möglichkeit ein-, aber auch zweizähnige Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden [Abb 17].

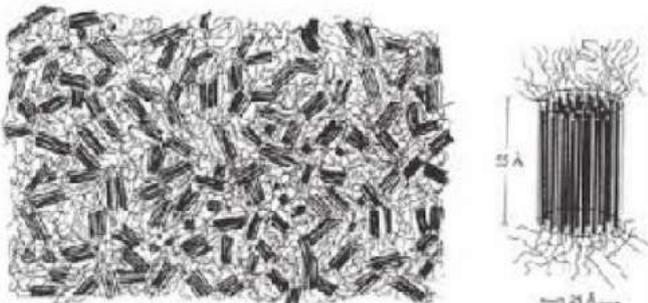


Abbildung 16: Darstellung der Phasenseparation

Die Produkte auf Basis der WorléePur Si Technologie enthalten pro Molekül sowohl zwei Urethan-, als auch zwei Urea-Gruppen. Daher neigen diese Produkte entsprechend zu einer sehr stark ausgeprägten Phasenseparation. Diese starke Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen entspricht einer Art der physikalischen Vorvernetzung. Man erhält Bindemittel mit höheren Schmelzbereichen, verbesserte Zugfestigkeit und bessere Beständigkeiten. Ebenfalls kann die chemische Vernetzung der Silan-Gruppen optimaler und schneller ablaufen, da diese Phasenseparation dafür

sorgt, dass die Silan-Gruppen optimaler zueinander stehen und sich besser gegenseitig finden.

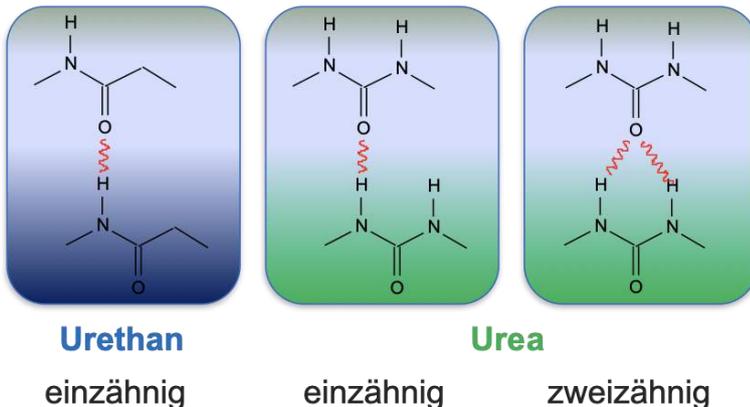


Abbildung 17: Ausbildung Wasserstoffbrückenbindungen

Eigenschaften im Vergleich zu klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacke

Auch bei den silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemitteln der WorléePur Si Reihe handelt es sich um Polyurethane, allerdings weiterhin modifizierte Polyurethane. Wo klassische Zweikomponenten-Polyurethanlacke an ihre Grenzen stoßen, ermöglichen diese eine weitere Optimierung bestimmter wichtiger Eigenschaften in hochwertigen Lacksystemen.

Topf- und Verarbeitungszeit

Eine wesentliche Eigenschaft von Zweikomponenten-Lacken ist die Topf- bzw. Verarbeitungszeit. Sie gibt an, wie lange ein Lack nach dem Mischen der Reaktionskomponenten bzw. der Aktivierung durch zum Beispiel einen Katalysator verarbeitet werden kann. Die Topfzeit wird häufig mit der Zeit angegeben, die der Lack benötigt, um seine Viskosität zu verdoppeln. Die Verarbeitungszeit beschreibt etwas anderes. Hierbei wird eher betrachtet, wie lange man bestimmte und wichtige Eigenschaften erreicht. So verändern sich zum Beispiel die rheologischen Eigenschaften eines Lackes mit steigender Viskosität, was zu einem schlechteren Verlauf oder auch Oberflächenstörungen führen kann. Diese Verarbeitungszeit kann eventuell schon nach einer Erhöhung der Viskosität von vielleicht zehn Sekunden erreicht sein. Diese ist aber im Wesentlichen abhängig von der Anwendung. Klar- oder auch Decklacke sind sicherlich kritischer zu betrachten als Grundierungen, da diese nicht immer einen perfekten Verlauf erzielen müssen. Zu kurze Verarbeitungszeiten setzen eine schnelle Verarbeitung des Lackes voraus und erlauben nur wenige Korrekturen bei der Applikation. Wenn diese besonders kurz, zum Beispiel viel geringer als 30 Minuten sind, kann es sogar notwendig sein, dass der Lack über eine sogenannte Zweikomponenten-Spritzeanlage verarbeitet werden muss. Hierbei werden der Stammlack und der Härter erst direkt vor der Spritzdüse vermischt. Dabei spielt der schnelle Anstieg der Viskosität keine Rolle mehr. Diese Art der Applikation ist allerdings aufwendiger und wird gerne vermieden, wenn möglich.

Die Verwendung der silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel ermöglichen üblicherweise deutlich längere Topf- und Verarbeitungszeiten gegenüber klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

In Tabelle 5 kann man recht deutlich die Unterschiede im Viskositätsanstieg zweier High Solid Decklacke erkennen. Der festkörperreiche Zweikomponenten-Polyurethanlack benötigt etwas mehr als zwei Stunden, um seine Viskosität zu verdoppeln. Auf der anderen Seite benötigt der festkörperreiche Lack auf Basis der WorléePur Si Technologie hierfür zwischen 48 Stunden und einer Woche.

Im Vergleich kann der so aktivierte Lack auch mehr als 48 Stunden verarbeitet werden. Lackreste müssen also gegebenenfalls nicht mehr entsorgt werden. Auf der anderen Seite sind auch Wartezeiten zwischen zum Beispiel einem zweiten Spritzauftrag oder auch einer längeren Pause kein Problem mehr. Auch kann die Reinigung der Spritzgeräte gegebenenfalls verschoben werden.

	2 K PU HS Decklack	WorléePur Si HS Decklack
Start	21 sec	19 sec
2 h	39 sec	23 sec
4 h	48 sec	24 sec
6 h	58 sec	24 sec
24 h	-	26 sec
48 h	-	34 sec
1 Woche	-	48 sec

Tabelle 5: Viskositätsanstieg Decklacke 2 K PU HS vs. WorléePur Si HS

Bei der Formulierung von Klarlacken können diese Topf- bzw. Verarbeitungszeiten sogar noch deutlich länger sein. In Tabelle 6 sieht man den Vergleich des Viskositätsanstiegs zweier Möbellacke. Selbst der klassische Zweikomponenten-Polyurethanlack auf Basis eines konventionellen Acrylats weist eine Topfzeit von etwa 24 Stunden auf. Der Lack auf Basis der WorléePur Si Technologie kann nach Aktivierung sogar noch nach mehr als zwei Wochen verarbeitet werden. In den meisten Fällen wird eine so lange Verarbeitungszeit vielleicht nicht erforderlich sein, zeigt aber die Möglichkeiten der Technologie.

	2 K PU Klarlack	WorléePur Si Klarlack
Start	21 sec	21 sec
2 h	26 sec	23 sec
4 h	30 sec	23 sec
6 h	32 sec	23 sec
24 h	42 sec	24 sec
48 h	-	25 sec
1 Woche	-	29 sec
2 Wochen	-	31 sec

Tabelle 6: Viskositätsanstieg seidengänzende Möbellacke 2 K PU vs. WorléePur Si

Gründe für die längeren Verarbeitungszeiten sind der Verzicht auf Pigmente und Füllstoffe, welche teilweise gewisse Mengen Wasser in das System einbringen und somit die Hydrolyse im Gebinde ermöglichen bzw. unterstützen können.

Unterschiede und Erklärung

Eine Erklärung für die sehr unterschiedlichen Topf- und Verarbeitungszeiten findet sich bei der Betrachtung der unterschiedlichen Vernetzungsarten. Die Vernetzung der klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacke findet zwischen den Hydroxylgruppen der Polyole und den Isocyanatgruppen des Härters statt. Hierbei handelt es sich um eine Additionsreaktion [Abb. 18].

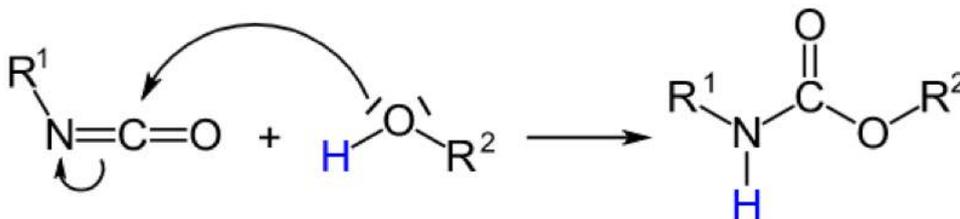


Abbildung 18: Additionsreaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppe

Diese startet direkt nach der Mischung der Komponenten, findet im ganzen Gebinde statt und kann üblicherweise nicht mehr gestoppt werden. Auch werden keine Spaltprodukte gebildet, die abgeführt werden müssen.

Die silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel müssen vor der eigentlichen Vernetzung hydrolysieren [Abb. 19].

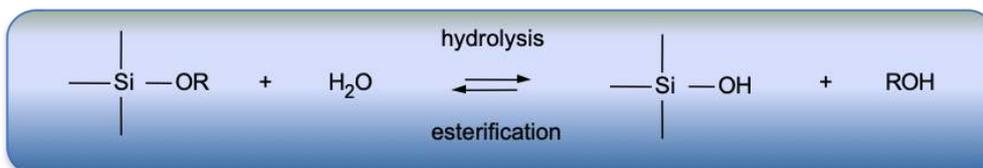


Abbildung 19: Hydrolyse silanfunktionelle Polyurethan-Urea Bindemittel

Hierbei wird Wasser aufgenommen und das Blockierungsmittel Ethanol abgespalten. Diese Reaktion läuft im Gleichgewicht ab, wenn also Wasser aufgenommen werden soll, dann muss auch Ethanol abgeführt werden. Die wesentliche Wasseraufnahme und somit auch Hydrolyse findet an der Lackoberfläche in der Dose statt und nicht im ganzen Gebinde, da das Wasser dort nicht gut hingelangen kann. Auf der anderen Seite bildet das eingesetzte Lösungsmittel (teilweise Alkohole) und das freiwerdende Ethanol eine gesättigte Lösungsmittel-Atmosphäre im Gebinde, was dafür sorgt, dass nicht viel Wasser zum Lack gelangen kann.

Lagerung bereits aktivierter Lacke

Auch bei bereits aktivierten Lacken kann man sich zunutze machen, dass es sich bei der Hydrolyse um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Selbst nach Zugabe des Katalysators lässt sich die Topf- bzw. Verarbeitungszeit drastisch verlängern oder

sogar teilweise verhindern. Hierzu ist es notwendig, dass die Gebinde gut verschlossen sind. Wenn das gegebenenfalls gebildete Ethanol nicht abgeführt wird, dann stoppt die Hydrolyse. Ebenfalls ist der anteilige Einsatz eines Alkohols hilfreich. Dieser sorgt in der geschlossenen Dose für eine gesättigte Atmosphäre, was ebenfalls die Hydrolyse reduzieren kann.

Die Tabelle 7 zeigt den Viskositätsanstieg aktiviert gelagerter Lacke nach verschiedenen Lagerzeiten bei 50°C, welche zur Applikation geöffnet wurden. Diese wurden mit einem frisch hergestellten Lack verglichen. Bei der Lagerung stellt man eine gewisse Erhöhung der Startviskosität im Vergleich zum frisch aktivierten Lack fest. Der nach Öffnung der Gebinde anschließende Anstieg der Viskosität, findet aber mit einem vergleichbaren Niveau statt. Die Startviskosität, auch nach Lagerung, kann sicherlich durch eine optimierte Lackformulierung auf den Wert gebracht werden, der für die Verarbeitung notwendig ist.

	Frischer Lack	6 Wochen Lagerung bei 50°C	12 Wochen Lagerung bei 50°C
Start	48 sec	54 sec	60 sec
2 h	50 sec	56 sec	61 sec
4 h	50 sec	56 sec	61 sec
6 h	52 sec	58 sec	63 sec
24 h	53 sec	57 sec	63 sec
48 h	59 sec	59 sec	64 sec
1 Woche	60 sec	59 sec	68 sec
2 Wochen	64 sec	66 sec	73 sec

Tabelle 7: Verarbeitungszeit Decklack nach Lagerung bei 50°C

In einem sehr geringen Ausmaß steigt die Anfangsviskosität bei der Lagerung der aktivierten Lacke. So kann es durchaus möglich sein, dass andere Eigenschaften auch beeinflusst werden.

Über zwölf Wochen Lagerung bei Raumtemperatur zeigt der aktivierte Lack keine Verschlechterung der Trocknungseigenschaften [Tab. 8]. Bei vergleichbarer Lagerungszeit, allerdings bei 50°C zeigt sich eine verlängerte Zeit zum Erreichen des Trockengrad 6.

	Frischer Lack	12 Wochen Lagerung bei RT	12 Wochen Lagerung bei 50°C
staubtrocken	10 min	10 min	10 min
klebfrei	40 min	30 min	30 min
Trockengrad 4	1 h	1 h	1 h
Trockengrad 6	2 h	2 h	3 h

Tabelle 8: Veränderung Trocknungszeit bei Lagerung

Auch bei Betrachtung der Pendelhärteentwicklung nach Lagerung bei Raumtemperatur und 50°C zeigt sich ebenfalls ein unterschiedliches Bild [Tab. 9]. Der bei Raumtemperatur gelagerte Lack wies auch nach den zwölf Wochen Lagerzeit eine vergleichbare Härteentwicklung auf. Die Lagerung bei 50°C führt nach dieser Lagerzeit

zu einer spürbaren Reduzierung der Härteentwicklung bei nur leicht reduzierter Endhärte.

	Frischer Lack	12 Wochen Lagerung bei RT	12 Wochen Lagerung bei 50°C
2 h	28“29“	29“29“	26“26“
24 h	138“138“	146“142“	102“102“
48 h	164“161“	154“153“	129“128“
1 Woche	178“176“	185“182“	168“161“

Tabelle 9: Veränderung Härteentwicklung bei Lagerung

Dennoch lassen sich bereits aktivierte Lack sehr lange lagern. Nach zwölf Wochen bei Raumtemperatur kann man kaum Unterschiede zu einem frisch hergestellten Lack feststellen. Selbst bei der Lagerung bei 50°C erhält man nach zwölf Wochen Lagerung immer noch einen schnelltrocknenden und hochwertigen Lack. Sicherlich wird die mögliche Lagerzeit aktivierter Lacke abhängig von der gewählten Lackrezeptur sein. Hochgefüllte Lacke enthalten mehr Füllstoffe, die Wasser enthalten können. Somit kann man davon ausgehen, dass hier die mögliche Lagerzeit reduzierter ist. Hingegen enthalten Klarlacke wenig Wasser tragende Komponenten. Dadurch ist hier mit einer längeren möglichen Lagerzeit zu rechnen.

Trocknung und Vernetzung

Eine ausreichend schnelle Trocknung und Vernetzung des Lackfilms nach der Applikation ist wichtig für die weitere Handhabung der lackierten Objekte. Bei industriellen Lackierungen ist eine schnelle Trocknung in den meisten Fällen erwünscht, da die Applikation meist im Sprühverfahren erfolgt und somit eine längere Offenzeit nicht notwendig ist.

Grundsätzlich kann man die Trocknungszeit auf unterschiedliche Arten messen. Die Bestimmung von staubtrocken und klebfrei ist eher subjektiv. Der Zustand staubtrocken gibt an, wann keine sichtbare Spur mehr zu sehen ist, wenn man leicht mit dem Finger über die Lackoberfläche streicht. Man kann diese Prüfung mit dem Trockengrad 1 vergleichen. Hierbei lassen sich aufgestreute kleine Glasperlen mit einem Haarpinsel leicht und restlos wieder entfernen. Klebfrei hingegen gibt an, wann der Lackfilm bei leichtem Druck durch den Finger nicht mehr klebt. Nimmt man auch hier die Messung von Trockengraden als Grundlage, dann kann man diesen Zustand mit dem Trockengrad 3 vergleichen. Hierbei wird Papier mit einem Gewicht von 200 Gramm auf die Lackoberfläche gelegt. Nach einer Minute Prüfdauer darf das Papier nicht mehr kleben bleiben. Wesentlich interessanter ist es aber, nach welcher Zeit der Lack schon mit höheren Drücken belastbar ist. Hierfür wichtige Messungen sind der Trockengrad 4 und 6. Für die Bestimmung des Trockengrad 4 wird ein Stück Papier mit einer Belastung von 2 Gramm und für den Trockengrad 6 mit 20 kg Kilogramm für eine Minute auf die Lackoberfläche gelegt. In beiden Fällen darf das Papier nach der Belastung nicht kleben bleiben. Eine leicht sichtbare Veränderung der Beschichtungsoberfläche ist hingegen zulässig.¹

In der Tabelle 10 erkennt man gut die Möglichkeiten der silanfunktionellen Polyurethan-Urea Technologie im Vergleich zu konventionellen Zweikomponenten-Polyurethanlacken. Beide Lacke weisen bei diesem Versuch ähnliche Prüfviskositäten

und nichtflüchtige Anteile auf. Im Vergleich trocknet der Lack auf Basis der WorléePur Si Technologie drastisch schneller. Nach bereits 50 Minuten wird der Trockengrad 4 und nach 75 Minuten der Trockengrad 7 erreicht. Der klassische Lack benötigt hierfür 960 bzw. 1200 Minuten.

	2 K HS PU Decklack	WorléePur Si HS Decklack
staubtrocken	180 min	15 min
klebfrei	480 min	45 min
Trockengrad 4	960 min	60 min
Trockengrad 6	1200 min	75 min

Tabelle 10: Trocknungsvergleich 2 K HS PU vs. WorléePur Si HS

Die Pendelhärte hingegen ist durchaus ein Maß für die fortschreitende Vernetzung des Lackfilms. Hierzu schwingt ein Pendel mit zwei Kugeln periodisch über die getrocknete Lackoberfläche. Dabei dringen die Kugeln entsprechend des plastisch-elastischen Verhaltens in die Lackoberfläche ein und das Pendel wird mehr oder weniger stark gedämpft. Gemessen wird die Zeit in Sekunden, die benötigt wird, um einen bestimmten Pendelbereich zu unterschreiten. Harte und weniger elastische Filme erzielen höhere Pendelhärten als weiche und elastische Filmeⁱⁱ. Nicht in jedem Fall ist dieses Messverfahren optimal, da zum Beispiel belastbare Filme geringere Pendelhärten erzielen können, weil sie einfach flexibler sind. Bei einem Test ähnlicher Lacksysteme sind aber die Werte zum Vergleich geeignet. Und hier können die anfänglichen Pendelhärten im Vergleich zu den Endhärten einen guten Hinweis über die Vernetzungsgeschwindigkeit geben.

Ähnlich wie bei der Betrachtung der Trocknungsgeschwindigkeit zeigen die Lacke in ihrem Verhalten bezüglich der Härteentwicklung große Unterschiede [Tab 11]. Nach ausreichender Vernetzungszeit erreichen beide Lacke eine sehr ähnliche Härte. Die Unterschiede zeigen sich eher nach kürzeren Prüfzeiten. Bereits nach zwei Stunden Trocknungszeit erreicht der WorléePur Si Lack die gleiche Härte wie der Zweikomponenten-Polyurethanlack nach 24 Stunden. Und hier hat der WorléePur Si Lack bereits mehr als 80% seiner Endhärte erreicht.

	2 K HS PU Decklack	WorléePur Si HS Decklack
2 h	-	42 sec
24 h	46 sec	150 sec
48 h	114 sec	160 sec
72 h	150 sec	170 sec
1 Woche	168 sec	177 sec
2 Wochen	165 sec	178 sec

Tabelle 11: Vergleich Härteentwicklung 2 K HS PU vs. WorléePur Si HS

Aber auch wenn man konventionelle, also keine High Solid Lacke vergleicht, trocknen Lacke auf Basis silanfunktioneller Polyurethan-Urea Bindemittel schneller als klassische Zweikomponenten-Polyurethanlacke.

Die in der Tabelle 12 verglichenen Lacke enthalten wesentlich größere Anteile an Lösungsmitteln. Das verwendete OH funktionelle Polyacrylat in dem 2 K PU Klarlack weist ein deutlich gesteigertes Molekulargewicht auf. Diese Vorteile gegenüber dem High Solid Lack zeigen sich auch in den Trocknungszeiten der verschiedenen Prüfungen. Dennoch trocknet der Lack auf Basis der WorléePur Si Technologie immer noch wesentlich schneller als der Vergleichslack. Der Trockengrad 6 ist nach gut der Hälfte der Zeit erreicht.

	2 K PU Klarlack	WorléePur Si Klarlack
staubtrocken	15 min	10 min
klebfrei	180 min	60 min
Trockengrad 4	180 min	60 min
Trockengrad 6	240 min	120 min

Tabelle 12: Trocknungsvergleich 2 K PU Klarlack vs. WorléePur Si Klarlack

Wie auch beim Vergleich der High Solid Lacke ermöglicht der Klarlack auf Basis des silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittels eine frühere Messung der Pendelhärte [Tab 13]. Bereits nach zwei Stunden erhält man einen trockenen Film, der eine Messung ermöglicht. Nach mindestens sechs Stunden kann man auch die Härte des Zweikomponenten-Polyurethanlackes messen. Hier liegt die Pendelhärte bei weniger als der Hälfte des Lackes auf Basis des silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittels. Nach etwa 24 Stunden gleichen sich die Härten aber an und man kann eine vergleichbare Härteentwicklung feststellen. Auch hier zeigt sich eine deutlich schnellere Vernetzung bei der Verwendung der WorléePur Si Technologie.

	2 K PU Klarlack	WorléePur Si Klarlack
2 h	-	42 sec
6 h	35 sec	82 sec
24 h	130 sec	113 sec
48 h	150 sec	148 sec
1 Woche	170 sec	175 sec

Tabelle 13: Vergleich Härteentwicklung 2 K PU Klarlack vs. WorléePur Si Klarlack

Eine weitere und vielleicht auch bessere Prüfung zur Feststellung der schnellen und guten Vernetzung ist die Prüfung der MEK Beständigkeit. Das MEK, Methyläthylketon oder auch Butanon ist ein organisches Lösungsmittel mit sehr guter Lösekraft. Bei dem genannten Test wird ein mit MEK getränktes Stück Watte in Hüben über die getrocknete Lackoberfläche bewegt. Hier werden die Doppelhübe gezählt bis die Lackoberfläche beschädigt ist. Der Maximalwert beträgt 200 Doppelhübe. Bei diesem Wert kann von einer sehr guten Beständigkeit ausgegangen werden. Abhängig von der Trocknungsdauer gibt diese MEK Beständigkeit eine gute Möglichkeit der Betrachtung des Fortschritts der chemischen Vernetzung.

Klassische Zweikomponenten-Polyurethanlacke erreichen nach ausreichender Vernetzung eine sehr gute MEK Beständigkeit. Der Vergleich in Tabelle 14 zeigt aber eindeutig die Unterschiede der verschiedenen Technologien. Beide Lacke erreichen nach einer Woche Trocknung eine MEK Beständigkeit von 200 Doppelhüben. Allerdings erreicht der Lack auf Basis des WorléePur Si Bindemittels diesen Wert bereits nach sechs Stunden Trocknung. Der Zweikomponenten-Polyurethan hingegen erreicht nach dieser Zeit vier Doppelhübe.

	2 K PU Möbellack	WorléePur Si Möbellack
6 h	4	200
24 h	29	200
1 Woche	200	200

Tabelle 14: Vergleich MEK Beständigkeit 2 K PU Möbellack vs. WorléePur Si Möbellack

Die verschiedenen Untersuchungen bezüglich der Trocknung und Vernetzung zeigen hier eindeutig Vorteile auf der Seite der WorléePur Si Technologie.

Unterschiede und Erklärung

Für die Erklärung der schnelleren Trocknung und Vernetzung muss man noch mal einen Blick auf die Unterschiede der Vernetzungstechnologien werfen.

Wie bereits beschrieben vernetzen die Zweikomponenten-Polyurethanlacke durch eine Additionsreaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppe. Hierbei kann es einige Nebenreaktionen geben. So können die Isocyanate auch mit im Lacksystem enthaltenen Amingruppen reagieren, die zum Beispiel in Dispergiermitteln enthalten sein können. Auf der anderen Seite kann es auch mit anderen Hydroxylgruppen-Trägern, wie zum Beispiel Wasser oder Lösungsmitteln reagieren.

Die silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel hingegen müssen zuerst hydrolysieren, um dann mittels Polykondensation zu vernetzen. Nebenreaktionen sind keine bekannt. Der Vergleich der Vernetzungsmechanismen erklärt nicht die Unterschiede in den Trocknungseigenschaften und der Vernetzung.

Hierzu muss man noch mal einen Blick auf den chemischen Aufbau der unterschiedlichen Produkte werfen. Wie bereits zuvor beschrieben, interagieren Polyurethan- und Ureagruppen relativ stark über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander. Urethan-Gruppen können einzählig und Ureagruppen ein- und zweizählig

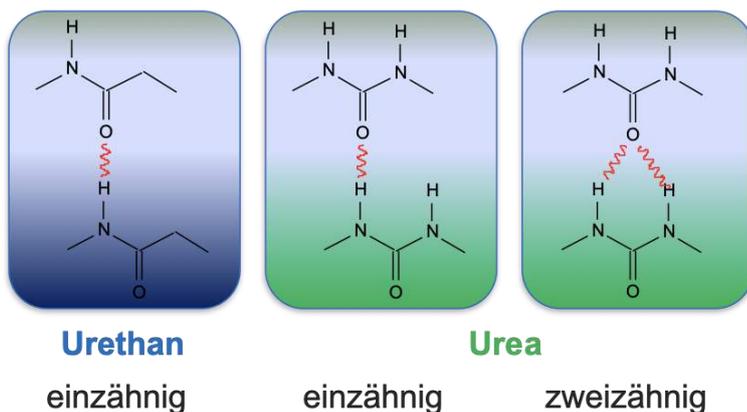


Abbildung 20: Ausbildung Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [Abb. 20]. Die silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel der WorléePur Si Reihe weisen eine große Anzahl an diesen Gruppen auf. Jedes einzelne Polymer kann mit einem anderen in seiner Nähe interagieren. Da sich die Polymere optimal zueinander anordnen und somit auch die für die Vernetzung wichtigen Silangruppen optimal zueinanderstehen, können diese direkt nach der Hydrolyse miteinander reagieren. Auch bei den klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacken kann eine Ausrichtung über Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden. Allerdings interagieren über diese physikalische Bindung nur die Isocyanathärter miteinander, da nur diese entsprechende Urethangruppen enthalten. Eine Interaktion mit den Hydroxylgruppenhaltigen Polyolen findet also nur über die chemische Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppe statt, was sicherlich länger dauert als bei einer vorherigen oder gleichzeitigen Ausrichtung der Polymere zur Hydrolyse und anschließenden Polykondensation der WorléePur Si Produkte. Auf der anderen Seite stellen Wasserstoffbrückenbindungen zwar keine starke chemische Bindung dar, sorgen aber bei hoher Anzahl für eine gewisse physikalische Vorvernetzung.

Entwicklungsmöglichkeiten, Produkteigenschaften und Anwendungsbeispiele

Entwicklungsmöglichkeiten

Die WorléePur Si Technologie bietet viele Möglichkeiten passende Produkte für die Anforderungen des Lackherstellers zu entwickeln. Das Basispolyol bestimmt einen großen Teil der Eigenschaften des Endproduktes und kann entsprechend ausgewählt werden. Alkydharze als Polyol verbessern die Löslichkeit in entaromatisierten Testbenzinen, optimieren die Verarbeitungseigenschaften mit Pinsel und Rolle und ermöglichen Alkydharz ähnliche Oberflächen zum Beispiel auf Holz. Für den Einsatz in Industrielacken eignen sich eher Polyester oder Carbonatdiol basierte Polyole, da diese für eine schnellere Trocknung, höhere Härte, bessere Wetter- und chemische Beständigkeit sorgen. Auch Mischungen verschiedener Polyole zur Steuerung der Eigenschaften sind denkbar.

Eine weitere Stellschraube ist das Isocyanatmonomer, welches zur Herstellung des isocyanathaltigen Prepolymers benötigt wird. Da die Produkte üblicherweise auch im Außenbereich eingesetzt werden und entsprechend wenig vergilben sollen, werden sicherlich eher aliphatische Isocyanatmonomere wie zum Beispiel Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat (TMDI) zum Einsatz kommen.

Auch im Bereich möglicher Lösungsmittel sind nur wenige Grenzen gesetzt. Allein für die Synthese und optimale Stabilität der Produkte sollten geringe Mengen von Alkoholen oder Ethern eingesetzt werden. Sonstige Lösungsmittel können nach denen im Einsatzbereich normalerweise eingesetzten Lösungsmitteln ausgewählt werden. Für Malerlacke, Lasuren und Öle eignen sich zum Beispiel entaromatisierte Kohlenwasserstoffe mit Glykoletthern. Im Industrielack sind Lösungsmittel wie Ester (z.B. Butylacetat), aromatische Lösungsmittel (z.B. Xylol) oder auch Ketone (z.B. Aceton) mit Anteilen von Alkoholen wie zum Beispiel Propanol möglich.

Zur Formulierung von sehr festkörperreichen Lacken kann der Einsatz von Aktivverdünnern nötig sein. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare

Ethoxysilane ohne weitere Funktionalitäten. Dabei kommen zum Beispiel Produkte wie das Tetraethylorthosilikat (TEOS), Isobutyltriethoxysilan (IBTEO) oder auch Methyltriethoxysilan (MTES) zum Einsatz. Ausgewählt entsprechend der notwendigen Trocknungsgeschwindigkeit ermöglichen diese Produkte in Kombination mit den Bindemitteln eine deutliche Erhöhung des nichtflüchtigen Anteils bei gleichzeitig geringer Viskosität.

Nomenklatur

Grundsätzlich sind die silanfunktionellen Polyurethan-Urea Bindemittel aufgrund ihrer Variabilität sehr vielfältig einsetzbar.

Die Nomenklatur der Produkte erfolgt im Wesentlichen über den Namen der Produktgruppe und das verwendete Basispolyol, welches anhand der ersten Ziffer der vierstelligen Zahl erkennbar ist. Alle Produkte vereint der Name „WorléePur Si“. Das „Si“ im Namen steht für die Silanmodifizierung. Der Teil „Pur“ ergibt sich aus dem enthaltenen Polyurethan. Die erste Ziffer entspricht folgenden Basispolyolen:

- 1 = Alkydharz
- 2 = Polyesterpolyol
- 3 = Polyacrylat
- 4 = Polycarbonatdiol
- 5 = Polyetherpolyol

Eigenschaften im Vergleich - WorléePur Si 2021, 2031 und 4011

Für den industriellen Anwendungsbereich sind aktuell im Wesentlichen die drei Produkte WorléePur VP Si 2021, WorléePur VP Si 2031 und WorléePur VP Si 4011 einsetzbar. Gegebenenfalls sind Variationen auf Basis dieser Produkte bzw. der verwendeten Basispolyole verfügbar. Die Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Lieferform und das verwendete Basispolyol. Diese führen in den Produkten grundsätzlich zu unterschiedlichen Eigenschaften. Das WorléePur VP Si 2021 wurde auf Basis eines speziell modifizierten Polyesterpolyols entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine Hartsegment-Modifizierung, welche dem Polyol eine schnellere Trocknung und höhere Härte verleihen soll. Auch für die Entwicklung des WorléePur VP Si 2031 wurde ein Polyesterpolyol verwendet. Dieser weist allerdings keine zusätzliche Modifikation auf. In diesem Fall sollte eine höhere Flexibilität, bei dennoch hoher Härte und schneller Trocknung, erreicht werden. Zum Aufbau des WorléePur VP Si 4011 wurde ein spezielles Carbonatdiol verwendet, welches im Zusammenhang mit der WorléePur Si Technologie zu einem Produkt mit hoher Flexibilität und dennoch guter mechanischer Belastbarkeit führen soll. Aufgrund des sehr regelmäßigen Aufbaues und somit geringer Verzweigung führt es auch zu Produkten mit geringerer Viskosität, was einen höheren nichtflüchtigen Anteil ermöglicht.

	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
nfA	75% in Butylacetat / n-Propanol	75% in Butylacetat / n-Propanol	80% in Butylacetat / n-Propanol
Polyolbasis	Polyester mit Hartsegment	Polyester	Carbonatdiol

Tabelle 15: Lieferform und Polyolbasis WorléePur VP Si 2021, 2031 und 4011

Einfache Decklackrezeptur

Zum Vergleich einiger Eigenschaften wurde eine einfache Rezeptur für einen Decklack gewählt. Für alle Produkte wurde eine vergleichbare Rezeptur genutzt. In Tabelle 16 sieht man die Zusammensetzung der Stammlacke, welche für den Vergleich gefertigt wurden. Gut zu erkennen ist, dass übliche Lackrohstoffe eingesetzt wurden. Bei den Pigmenten und Füllstoffen muss man nicht auf wasserfreie Qualitäten achten, da das enthaltene Wasser gut gebunden ist. Auch bei den Lösungsmitteln ist es nicht zwingend notwendig wasserfreie Versionen einzusetzen. Allenfalls bei den Alkoholen sollte man auf relativ reine Qualitäten setzen. Zum Beispiel enthält technisches Ethanol bis zu 7% Wasser, was nach Zugabe des Katalysators zu einer deutlich zu schnellen Reaktion und damit kurzen Topf- bzw. Verarbeitungszeit führen kann.

Die Produkte der WorléePur Si sind Blockcopolymeren mit Hart- und Weichsegmenten. Aufgrund dieses Aufbaues benetzen sie Pigmente und Füllstoffe schon sehr gut. Zur weiteren Unterstützung eignen sich Dispergiermittel, wie zum Beispiel das WorléeDisperse 8110 S. Bei dem Einsatz von Dispergiermitteln sollte man eher pH neutrale Typen mit nur geringen Anteilen an Amin-Gruppen einsetzen. Da es sich bei dem Katalysator um eine Säure handelt, können diese Gruppen mit den Säuregruppen reagieren und ihn deaktivieren. Das kann im Laufe der Trocknung zu einer langsamen oder unvollständigen Reaktion führen. Sollte man nicht auf solche Dispergiermittel verzichten können, dann muss man entsprechend die Menge an Katalysator erhöhen. Für die Verdünnung der Lacke auf Basis der WorléePur Si Technologie eignen sich vielfältige Lösungsmittel. In diesem Fall ist das Butylacetat das wesentliche Lösungsmittel. Zur Optimierung der Verdünnung wurde zusätzlich Ethanol und Methoxypropanol eingesetzt. Alkohole und Ether verbessern die Löslichkeit und senken die Viskosität stärker als aromatische Lösungsmittel, Ketone oder Ester. Über ihre unterschiedlichen Verdunstungsraten lassen sich auch sehr gut die An- und Durchtrocknung, der Verlauf und auch die Offenzeit optimieren.

Rezeptur	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
WorléePur VP Si 2021 75% BAC / n-Propanol	55,30		
WorléePur VP Si 2031 75% BAC / n-Propanol		55,30	
WorléePur VP Si 4011 75% BAC / n-Propanol			51,85
WorléeDisperse 8110 S	0,50	0,50	0,50
WorléeAdd 820 Paste, 10% in Xylol	3,00	3,00	3,00
Kronos 2360	14,08	14,08	14,08
Hostapermblau B2G-L	0,18	0,18	0,18
Bayferrox 3920	0,55	0,55	0,55
Printex 200	0,06	0,06	0,06
Blanc fixe micro	7,50	7,50	7,50
HansaAdd 4090	0,05	0,05	0,05
Butylacetat	13,78	13,78	17,23
Ethanol	2,00	2,00	2,00
Methoxypropanol	3,00	3,00	3,00

Tabelle 16: Stammlacke WorléePur Si 2021, 2031 und 4011

Technische Daten der verarbeitungsfertigen Lacke

Vor der Prüfung der Lacke wurden die Stammlacke mit dem Katalysator vermischt und auf die Verarbeitungszeit eingestellt. Wie in Tabelle 17 zu sehen ist die Zugabe des Katalysators sehr gering. Für ein angenehmeres Mischungsverhältnis kann der Katalysator auch mit Lösungsmittel verdünnt werden. Das zugesetzte Lösungsmittel sollte dann entsprechend aus dem Stammlack herausgelassen werden.

Die mit dem Katalysator aktivierten Lacke wurden mit einem Gemisch aus Butylacetat und n-Propanol im Verhältnis 1:1 auf jeweils eine Viskosität zwischen 30 und 50 Sekunden Auslaufzeit im 4 mm Auslaufbecher eingestellt. Der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 4011 fiel bereits ohne zusätzliches Lösungsmittel sehr niedrigviskos an. Die größte Zugabe an Lösungsmittel wurde bei dem Lack auf Basis des WorléePur VP Si 2031 benötigt. Auch für die Einstellung des Lackes auf Basis des WorléePur VP Si 2021 musste Lösungsmittel zugegeben werden, allerdings deutlich weniger.

Nach der Einstellung der Lacke wurden jeweils der nichtflüchtige Anteil und die Dichte bestimmt sowie der VOC Gehalt berechnet. Hier machen sich natürlich die vorherigen unterschiedlichen Lösungsmittelzugaben bemerkbar. Das WorléePur VP Si 4011 führt zum höchsten nichtflüchtigen Anteil und entsprechend zum geringsten VOC. Den geringsten nichtflüchtigen Anteil erreicht in diesem Vergleich das WorléePur VP Si 2031, da hier auch die größte Menge an Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität benötigt wurde. Zwischen den beiden Produkten liegt das WorléePur VP Si 2021.

Rezeptur	Si 2021	Si 2031	Si 4011
Stammlack WorléePur VP Si 2021	100,00		
Stammlack WorléePur VP Si 2031		100,00	
Stammlack WorléePur VP Si 4011			100,00
Katalysator WorléeAdd 2100	1,00	1,00	1,00
Einstellen Viskosität DIN 4/20°C auf 30-50 sec mit BAC/n- Propanol 1:1	78 sec + 5 g Lösemittel 46 sec	172 sec + 14 g Lösemittel 49 sec	 36 sec
nfA	58,70%	54,10%	61,40%
Dichte, 20°C g/cm ³	1,17 g/cm ³	1,14 g/cm ³	1,17 g/cm ³
VOC Gehalt	483 g/l	523 g/l	452 g/l

Tabelle 17: technische Daten verarbeitungsfertige Lacke

Topf- bzw. Verarbeitungszeit

Auch wenn die Topf- bzw. Verarbeitungszeiten der Produkte auf Basis der WorléePur Si Technologie im Vergleich zu klassischen Zweikomponenten-Polyurethanlacken deutlich länger sind, unterscheiden sich diese dennoch untereinander.

In der hier gewählten, nicht optimierten Rezeptur erreicht das WorléePur VP Si 2021 eine Topfzeit von etwa 24 Stunden, das WorléePur VP Si 2031 von mehr als 6 Stunden und das WorléePur VP Si 4011 von etwa einer Woche.

Rezeptur	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
Topf-/Verarbeitungszeit			
Start	46 sec	49 sec	36 sec
2 h	56 sec	69 sec	41 sec
6 h	72 sec	82 sec	45 sec
24 h	90 sec	120 sec	55 sec
48 h	177 sec	245 sec	64 sec
1 Woche	fest	fest	73 sec

Tabelle 18: Topf- / Verarbeitungszeit

Trocknungseigenschaften und Härteentwicklung

Der Vergleich der Trocknungseigenschaften, der Härteentwicklung und somit auch des Vernetzungsfortschritts wurde mittels verschiedener Prüfungen durchgeführt [Tab. 19]. Alle Lacke wurden mit einer Nassfilmschichtdicke von 100 µm auf Glas aufgezogen. Nach vollständiger Trocknung entspricht das einer Trockenfilmdicke von etwa 40 µm. Zuerst wurden die Trocknungsarten Staubtrocken und Klebfrei bestimmt. Die Lacke auf Basis der Produkte WorléePur VP Si 2021 und 2031 erreichen hier nahezu vergleichbare Trocknungszeiten, von sieben und acht Minuten bei der Staubtrocknung und um die 70 Minuten für einen klebfreien Film. Wobei hier nicht vergessen werden darf, dass das WorléePur VP Si 2021 zu einem mehr als 4% höheren nichtflüchtigen Anteil führt. Der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 4011 benötigt für beide Trocknungen mit mehr als 20 bzw. 160 Minuten deutlich länger.

Nach jeweils zwei, drei und sechs Stunden wurden der Trockengrad 4 und 6 bestimmt. Gerade bei dieser Belastungsprüfung erkennt man gut die Unterschiede der einzelnen Produkte. Schon nach zwei Stunden erreicht der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 2021 den Trockengrad 6. Hierfür benötigt der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 2031 bereits drei und der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 4011 sechs Stunden. Auch bei der Betrachtung der Entwicklung der Pendelhärte kann man gut Unterschiede und die Auswirkung der Basispolyole erkennen. Bei den Produkten WorléePur VP Si 2021 und 2031 lässt sich bereits nach zwei Stunden eine vergleichbare Pendelhärte messen. Der Lack auf Basis des WorléePur VP Si 4011 ist hier noch zu weich und klebrig. Nach sechs Stunden Trocknungszeit lassen sich schon größere Unterschiede feststellen. Hier führt das WorléePur VP Si 2021 bereits zu einer höheren Pendelhärte als das 2031 und 4011. Dies verstärkt sich im Laufe des Trocknungsprozesses. Auch nach einer Woche Trocknung kann man einen großen Unterschied in der Pendelhärte feststellen.

Rezeptur	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
100 µm Nassfilm entspricht ca. 40 µm DFT			
Staubtrocken	7 min	8 min	23 min
Klebfrei	76 min	70 min	162 min
Trockengrad nach 2 h	6	4	4
Trockengrad nach 3 h	6	6	4
Trockengrad nach 6 h	6	6	6
Pendelhärte			
2 h RT	26“26“	25“25“	-
6 h RT	67“68“	61“60“	38“39“
24 h RT	126“125“	107“106“	71“72“
48 h RT	142“140“	125“127“	81“82“
72 h RT	147“148“	125“124“	84“84“
1 Woche RT	168“168“	136“136“	93“95“

Tabelle 19: Trocknungseigenschaften und Härteentwicklung

Einige mechanische Eigenschaften

Zur Überprüfung einiger mechanischer Eigenschaften wurden die Lacke auf Basis der unterschiedlichen Bindemittel mit einer Nassfilmschichtdicke von 120 µm auf strukturierten kaltgewalzten Stahl aufgezogen, was einer Trockenfilmdicke von etwa 50 µm entspricht. Nach jeweils 24 Stunden und zwei Wochen wurden die Erichsen Tiefung, der Impact (reverse und direct) sowie die Ritzhärten bestimmt [Tab. 20].

Bezüglich der Erichsen Tiefung und des Impact-Tests zeigen sich durchaus Vorteile in der Auswahl der Basispolyole. Das Polycarbonatdiol im WorléePur VP Si 4011 führt hier zu einer sehr hohen Elastizität in beiden Prüfungen. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich das WorléePur VP Si 2021, welches zu spürbar weniger elastischen Filmen führt. Die Ergebnisse des WorléePur VP Si 2031 liegen bei der Erichsen Tiefung etwa in der Mitte beider Produkte, bei einem gleichzeitig sehr guten Impact Test.

Bei der Prüfung der Ritzhärte zeigt sich wieder der Vorteil der Hartsegment-Modifizierung des WorléePur VP Si 2021. Es ermöglicht hier die höchste Ritzhärte, gefolgt von dem WorléePur VP Si 2031 und dem 4011.

Rezeptur	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
120 µm Nassfilm auf genarbtm Stahl entspricht ca. 50 µm DFT			
Erichsen Tiefung			
24 h	8,3 mm	8,7 mm	9,4 mm
2 Wochen	6,6 mm	8,0 mm	9,3 mm
Impact direct, 1kg			
24 h	> 100 cm	> 100 cm	> 100 cm
2 Wochen	80 cm	> 100 cm	> 100 cm
Impact reverse, 1 kg			
24 h	> 100 cm	> 100 cm	> 100 cm
2 Wochen	< 10 cm	90 cm	> 100 cm
Ritzhärte Härteprüfstab			
24 h	1,5 N	1,3 N	0,8 N
2 Wochen	2,0 N	1,5 N	1,0 N

Tabelle 20: Mechanische Eigenschaften

Beständigkeit QUV Schnellbewitterung

In den gewählten Rezepturen ermöglichen die Bindemittel die Formulierung von glänzenden Lacken. Die Tabelle 21 gibt einen Überblick über die Glanz- und Farbtonstabilität der Lacke in einem QUV Schnellbewitterungstest. Gewählt wurde hier ein Test bestehend aus einer UV Phase bei 60°C mit einer durchschnittlichen Strahlungsstärke von 0,89 W/m² bei einer Wellenlänge von 340 nm für acht Stunden. Diese Wellenlänge entspricht UV A Strahlung. Im Wechsel mit der UV Phase läuft eine Kondensationsphase für vier Stunden. Hierbei befindet sich das lackierte Blech ohne Licht bei 45°C in der Prüfkammer und wird mit kondensierender Feuchtigkeit belastet. Dieser Schnelltest ermöglicht die Betrachtung des Verhaltens der Lacke in Bezug auf Sonneneinstrahlung, sowie Regen- und Tauwetter. Der Test erlaubt die Betrachtung einer drastisch beschleunigten Alterung.

Auch ohne entsprechende Modifizierung mit Lichtschutzmitteln zeigen die Lacke eine gute Glanz- und insbesondere Farbtonstabilität. Das WorléePur VP Si 2021 zeigt gegenüber den anderen Bindemitteln leichte Vorteile bezüglich der Beständigkeit. Die anderen beiden Produkte zeigen ein recht ähnliches Verhalten.

Rezeptur	WorléePur VP Si 2021	WorléePur VP Si 2031	WorléePur VP Si 4011
Glanz 60° / Δ E Farbtonunterschied			
Start	85	82	86
170 h	82 / 0,05	79 / 0,20	84 / 0,05
500 h	79 / 0,07	74 / 0,22	81 / 0,08
840 h	74 / 0,05	67 / 0,20	72 / 0,18
1000 h	70 / 0,09	62 / 0,35	66 / 0,26
1340 h	64 / 0,22	54 / 0,54	53 / 0,49
1670 h	54 / 0,39	48 / 0,67	45 / 0,65
2000 h	47 / 0,56	42 / 0,81	40 / 0,78

Tabelle 21: QUV A 340 Schnellbewitterung - Glanz- und Farbtonstabilität

Ausblick

Die vorherigen Versuche geben nur einen kleinen Überblick über die Eigenschaften und Unterschiede einiger Produkte auf Basis der WorléePur Si Technologie. In Übereinstimmung mit den Anforderungen an die zu erzielenden Oberflächeneigenschaften lassen sich die Lacke entsprechend formulieren. Dabei spielt das Bindemittel eine wesentliche Rolle, allerdings können die Eigenschaften durch Pigmente, Füllstoffe, Additive, Lösungsmittel oder auch Reaktivverdünner gezielt beeinflusst werden. Neben zahlreichen Richtrezepturen zur Hilfestellung bei der Formulierung können hier auch die Fachexperten zu Rate gezogen werden.

i <https://www.erichsen.de/de-de/produkte/oberflaechenpruefung/kornfeinheit-deckvermogen-trocknung/trocknung/trocknung/trockengrad-pruefgerat-modell-415/tbd-415.pdf>

ii https://www.r-g.de/wiki/Verarbeitungshinweise:Ma%C3%9Ffeinheiten_und_Pr%C3%BCfverfahren