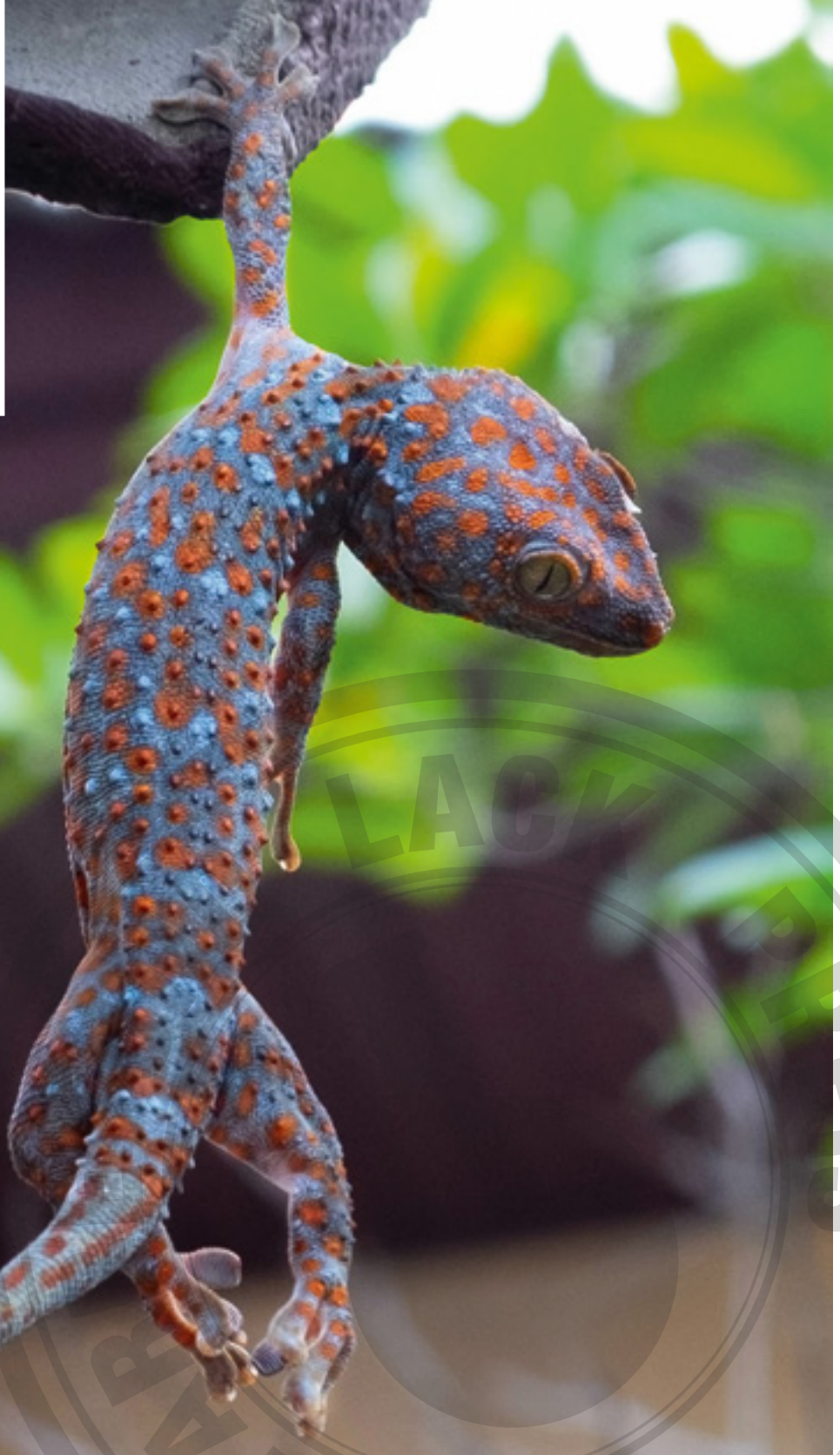


Wir übernehmen die Haftung

KORROSIONSSCHUTZ // INHIBITOREN AUF SILAN-BASIS KÖNNEN LACKSYSTEME GERADE IM BEZUG AUF HAFTUNG ERHEBLICH VERBESSERN. WELCHE VOR- UND NACHTEILE DIESE TECHNIK HAT UND WELCHE ALTERNATIVEN ES GIBT, WERDEN IM FOLGENDEN VORGESTELLT.



Quelle: Bonn - stock.adobe.com

**Benjamin Traxel und Dr. Marko Soitau,
Straetmans High TAC**

Derzeit ist der Einsatz von Inhibitoren auf Silanbasis auch gerade durch das Aufkommen wässriger Metallbeschichtungen und einkomponentigen Einschichtsystemen (direct-to-metal, DTM) beliebt. Durch ihre unterstützende Wirkung im Bereich der Haftung scheinen diese dazu prädestiniert, den Korrosionsschutz für Lackssysteme perfekt zu ergänzen – zum Beispiel um Unterwanderung nach DIN EN ISO 4628-8:2005-05 [1] zu verhindern oder die Wasserbeständigkeit zu verbessern. Doch was ist die Kehrseite und welche Alternativen existieren auf dem Markt?

Inhibitoren auf Silanbasis

Unter dem Begriff Inhibitor auf Silanbasis verstehen wir ein Silan, das für den Einsatz im Farben- und Lackbereich optimiert und modifiziert wurde. Anhand von Testbeispielen in wässrigen 1K-DTM-Systemen vergleichen wir die Verbesserung im Korrosionsschutz und zeigen die Vor- und Nachteile dieser Art von Inhibitoren. Hierbei konzentrieren wir uns auf wässrige Lacke, da hier die gravierendsten Unterschiede zu sehen sind. Im Allgemeinen wird versucht, die Vorteile zu nutzen, die solch eine Silanchemie für eine gute Wirkung im Korrosionstest mit sich bringt.

Als Stärke von Silanen und deren Formulierungen ist in Lacken zuerst die Haftungsverbesserung hervorzuheben. Diese sieht man sowohl bei der Beschichtung von kritischen Untergründen, wie zum Beispiel Kunststoff und Glas, oder auch auf metallischen Untergründen bei der Reduktion der Unterwanderung nach Korrosionsbelastung nach DIN EN ISO 4628-8:2005-05 [1]. Ein weiterer Vorteil ist die Verbesserung der Wasserbeständigkeit, wie sie unter anderem bei einer Wasserlagerung über definierter Zeit und Temperatur in demineralisiertem Wasser geprüft wird. Diese wird unter Bestimmung des Blasengrads nach DIN EN ISO 4628-2 [2] und einem Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409:2020-12 [3] nach der Belastung in Wasser überprüft und beurteilt.

Silane bilden eine Art Barriere, wobei sie gleichzeitig als Bindeglied oder Anker zwischen Untergrund und Beschichtung dienen (Abb. 1). Dieser Mechanismus sorgt für eine bessere Wasserbeständigkeit und kann sogar die Blasenbildung reduzieren. Abb. 2 zeigt dies anhand eines Vergleichs mit und ohne den Einsatz eines Silans. Dieser wird mit dem „24 h SST wet adhesion test“ durchgeführt, wie in Farbe und Lack 09 2021 [4] gezeigt.

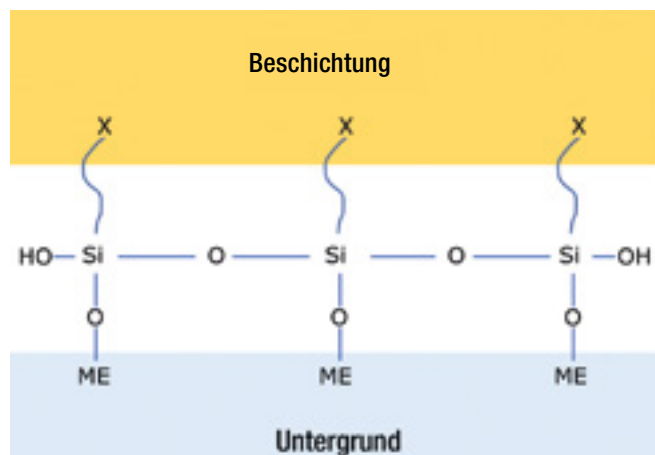


Abb. 1 // Skizzierte Netzstruktur und Haftvermittlung eines Inhibitors auf Silanbasis.

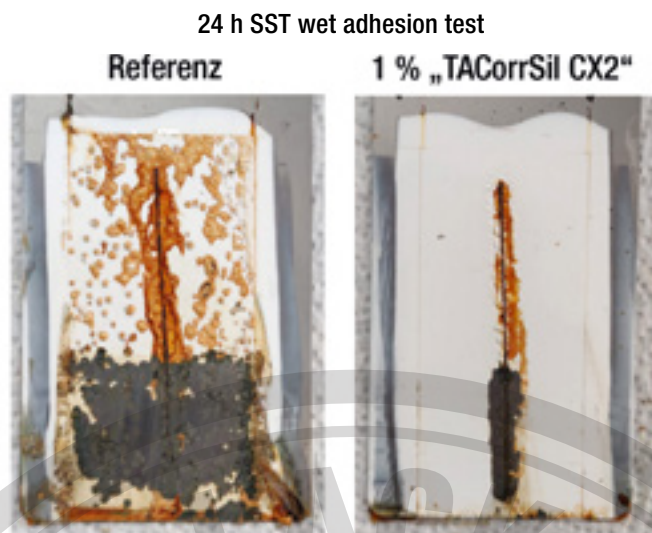
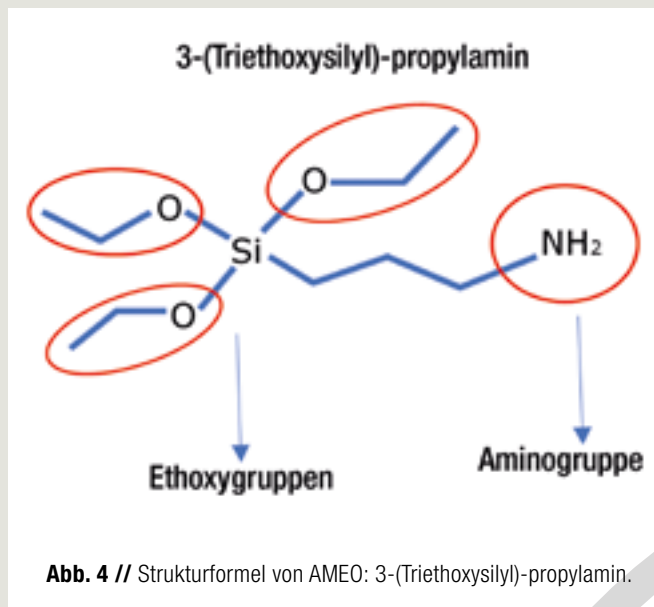
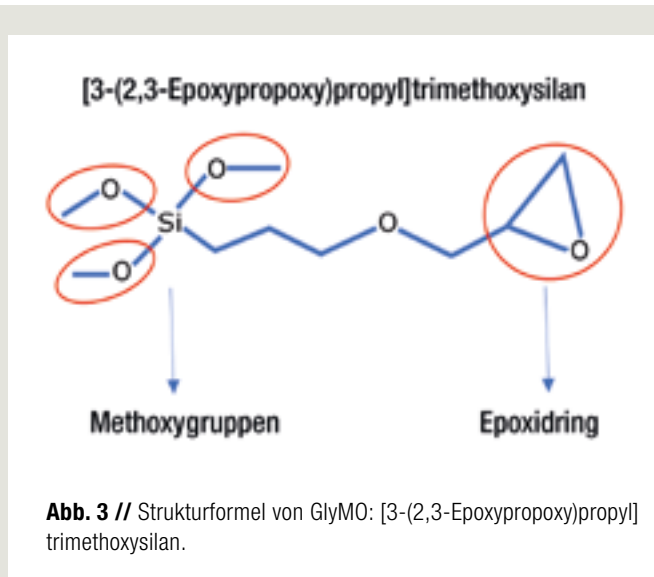


Abb. 2 // Vergleich der Blasenreduzierung durch den Einsatz von Silan (rechts).

Ergebnisse auf einen Blick

- Silane zählen immer zur ersten Wahl bei Haftungsproblemen oder Beschichtung von schwierigen Untergründen.
- Leider bringen sie oftmals Probleme in der Stabilität mit sich.
- Preislich gesehen werden sie immer unattraktiver.
- Alternativen bieten nicht zuletzt dadurch bessere Optionen.
- Am Ende entscheiden der Anwendungsfall und die Testergebnisse über den Einsatz.



Temperaturlagerung mit Silan im Wasserlack

Wenn wir in diesem Artikel oder im Farben- und Lackbereich von Silanen sprechen, dann sind damit meistens die Haftungsvermittler gemeint. Solche organofunktionellen Silane gibt es viele, aber wie wir aus zahlreichen Tests lernen durften, funktionieren davon nur wenige. Am Silizium ist dann meist über Kohlenstoffatome ein organischer Rest gebunden, der die Hydrophobierung liefern soll. Weiter sind Alkoxygruppen in Form von Methoxy- oder Ethoxygruppen meist dreimal am Silizium gebunden. Diese liefern die haftungsvermittelnde Wirkung zum anorganischen Substrat, indem sie zu reaktiveren Silanolen hydrolysieren und dann überall oder mit sich selbst zu Oligosiloxanen oder aber möglichst am anorganischen Substrat reagieren.

Hier liegt das Problem. Man möchte zwar, dass Silane reagieren, aber das soll möglichst zielgerichtet geschehen. *Abb. 1* zeigt das idealisierte Modell. Die Realität ist vielfältiger. Während in reinem neutralem kaltem Wasser die Hydrolyse zum Silanol und weiter zum Siloxan nur langsam, aber unumgänglich stattfindet, schreitet diese in Gegenwart von Säuren oder Ammoniak bzw. Aminen katalytisch schneller voran [5]. Damit verliert sich die haftvermittelnde Wirkung, was einfach durch Lacktests von frischen gegenüber meist schon nur wenige Tage temperaturlagerten Lackmustern in Nasshaftungstests zu sehen ist (*Abb. 5*). Dies lässt sich kaum durch höhere Dosierung umgehen, zumal die Preise von Silanen immer weiter steigen.

Die im Lack wirksamsten Silane sind bekannt unter den Kürzeln GlyMO und AMEO. Wir wollen diese im Folgenden etwas näher beschreiben, geben aber gleich zu bedenken, dass auch diese nicht frei von den bereits erwähnten Nachteilen sind. Anschließend möchten wir noch auf Alternativen eingehen.

Organofunktionelle Silane

Abb. 3 zeigt die Strukturformel des [3-(2,3-Epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilans (3-Glycidylpropoxypropyl)trimethoxysilan, genannt GlyMO. Es ist ein bifunktionelles Organosilan mit drei Methoxygruppen auf der einen und einem Epoxidring auf der anderen Seite. Die Methoxygruppen können hydrolysieren und reagieren dann gut mit anorganischen Substraten wie Metallen, aber auch mit Glas. Die Epoxygruppe bildet hierbei einen weiteren reaktiven Teil für Reaktionen zum Beispiel mit Amiden, Alkoholen oder Thiolen.

Beim 3-(Triethoxysilyl)-propylamin (Aminopropyltriethoxysilan, bekannt als AMEO) handelt es sich auch um eine bifunktionelle organische Verbindung. Die siliziumfunktionellen Ethoxy-Gruppen reagieren mit Wasser unter Hydrolyse und Abspaltung von Ethanol zu reaktiven Silanolen (*Abb. 4*). Diese können ebenfalls an anorganischen Substraten andocken. Die Aminogruppe hingegen kann eine Wechselwirkung mit Polymeren eingehen. Manchmal wirft diese Wechselwirkung aber auch formulatorische Probleme in der Rezeptur auf oder führt gar zu Verdickungen.

Nachteile solcher Systeme

Neben einem rasanten Preisanstieg durch die aktuell angespannte Lage auf dem Rohstoffmarkt, ist die Stabilität der Formulierung ein großes Thema. Gerade im Wasserlackbereich ist dieser Einbruch bereits nach kurzer Lagerzeit zu beobachten sowie bei Temperaturen, die in einem Lagerhaus oder beim Transport im Sommer herrschen. In unserem Versuchsaufbau vergleichen wir zur Veranschaulichung ein wässriges 1K-DTM-System, ausgestattet mit einem Inhibitor auf Silanbasis. Auch dieser wird mit dem „24 h SST wet adhesion test“ [4] anhand der Unterwanderung nach Korrosionsbelastung [1] beurteilt und verglichen. Hierzu wird ein frisch additiviertes Lackmus-

ter und ein für drei Tage bei 35 °C gelagertes ebenfalls additiviertes Lackmuster per Rakel mit einer Nassschichtdicke von 400 µm auf ein blankes Stahlblech (QD Panel / R-35) aufgerakelt. Anschließend werden diese für 24 h bei Raumtemperatur gelagert und für 2 h bei 50 °C forciert getrocknet. Nach der Trocknung werden die Bleche mittels Sikkens-1-mm-Stichel angeritzt und kommen für 24 h in den Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227:2017-07: [6]. Schließlich wird mittels Kratzens am Ritz mit einem Messer, wie in der DIN EN ISO 4628-8:2005-05 [1] beschrieben, die Unterwanderung beurteilt. *Abb. 5* zeigt, wie bereits nach kurzer Temperaturlagerung die Wirkung des Silans einbricht.

Alternativen

Um eine Haftung auf kritischen Untergründen wie Kunststoffen oder Glas zu erzielen, wird es schwierig, leistungsfähige Alternativen zu Silanen zu finden. Aber für Metallsubstrate findet man schon einige Möglichkeiten.

Silanisierte Füllstoffe

Dabei handelt es sich um Füllstoffe, bei denen ein Silan auf den Füllstoff reaktiv appliziert wurde. Dies ist ein indirekter Weg, die positiven Eigenschaften von Silanen ins Lacksystem zu bringen. Diese sind dann allerdings zuvor abreagiert. Meist reicht es auch nicht, Füllstoffe direkt auszutauschen, sondern die Lackrezeptur muss etwas angepasst werden.

Funktionelle Füllstoffe

Hier wurde ein natürlicher Füllstoff mit organischem Polymer belegt. Dieses bildet zwischen Substrat und Lackschicht und dem Füllstoff eine Haftbrücke, ähnlich wie wir es von Silanen kennen (*Abb. 1*). In zahlreichen Korrosionsschutztests zeigte sich, dass es deutliche Vorteile bringt, einen Feststoff zunächst zu belegen, weil man so haftvermittelnde Eigenschaften direkt und zielgerichtet nutzbar machen kann. Eine Haftungsvermittlung zwischen Substrat und Füllstoff kann deutlich effizienter ausfallen, wenn man ein Polymer bereits auf dem Füllstoff appliziert hat, als wenn man nur beide Komponenten separat formulieren würde (*Abb. 6*).

Langzeitinhibitoren auf Polymerbasis

Ein flüssiger Inhibitor auf Polymerbasis ist „TACorr G50 Zi“. Dieser wurde speziell zur Verbesserung der Haftung und Korrosionsbeständigkeit auf verschiedenen metallischen Untergründen entwickelt und findet seinen Einsatz sowohl in wässrigen als auch in lösemittelbasierten Systemen. Die Einsatzkonzentration ist vergleichbar mit der eines Inhibitors auf Silanbasis, allerdings gibt es keine reaktiven Gruppen, die zu einem Wirkverlust führen.

Da bei allen drei vorgestellten Alternativen der Inhibitor nicht abreagiert, bleibt die Wirksamkeit auch nach Temperaturlagerung erhalten. *Abb. 7* zeigt einen Vergleichstest mit dem flüssigen Inhibitor auf Polymerbasis vor und nach einer Temperaturlagerung für drei Tage bei 35 °C.

Manche Alternativen sind also ähnlich wirksam und bieten hinsichtlich Haltbarkeit deutliche Vorteile gegenüber silanbasierten Inhibitoren.

Folgende Prüfung gibt ein Beispiel der Nachteile eines Silaninhibitors. Für eine Bahnzulassung nach DBS 918300, Anhang B, Blatt 27 [7], soll ein Primer mit einem Inhibitor auf Silanbasis die geforderten Parameter der Korrosionsprüfungen bestehen: nach Wechseltest nach DIN EN ISO 11997-1:2018-01 [8] und einen Klimatest nach DIN EN ISO 6270-1:2018-04 [9]. Werden die Tests nach der vorgeschriebe-

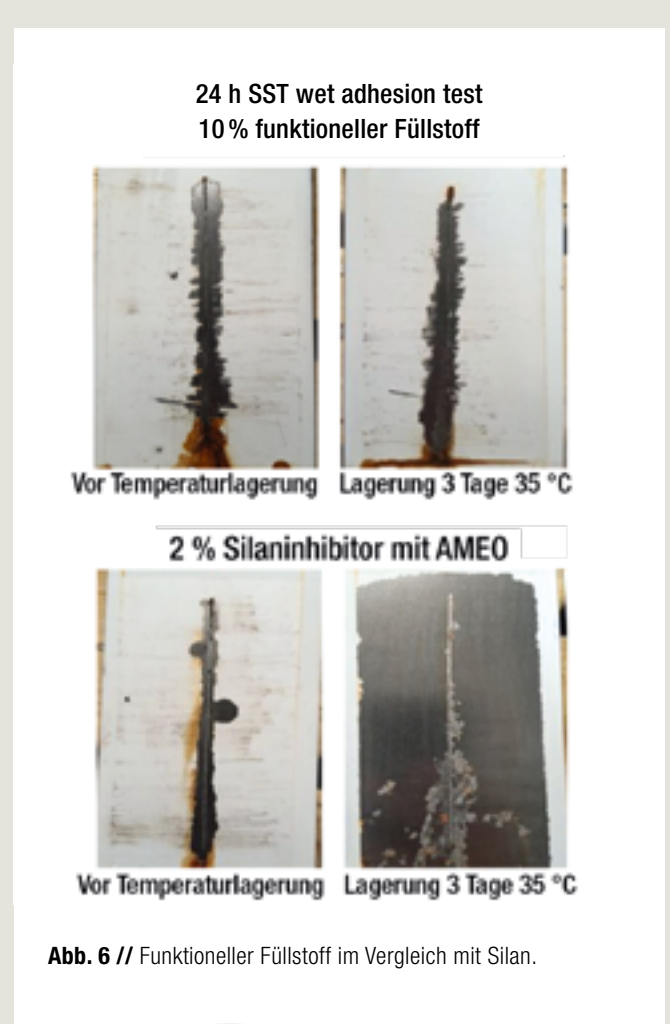


Abb. 6 // Funktioneller Füllstoff im Vergleich mit Silan.

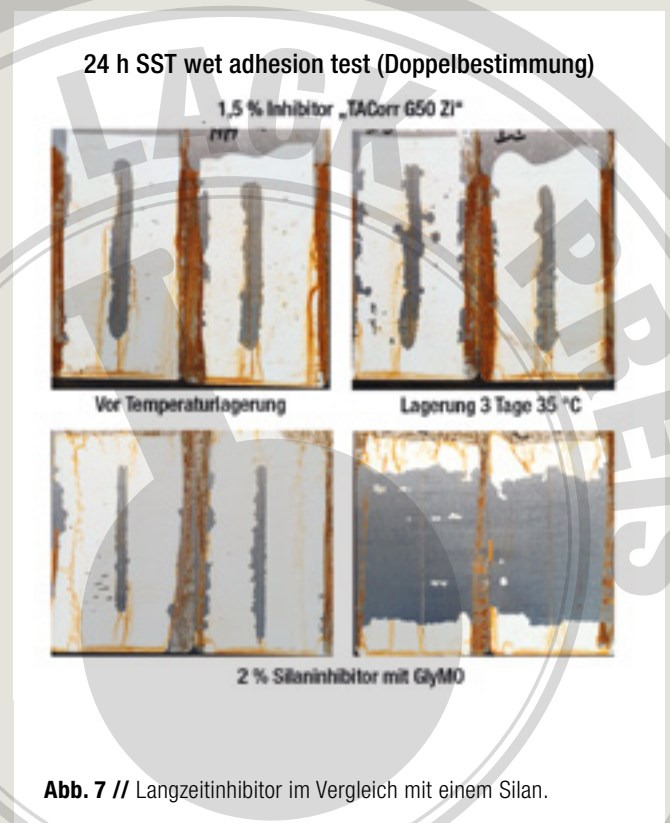


Abb. 7 // Langzeitinhibitor im Vergleich mit einem Silan.

nen vierwöchigen Temperaturlagerung bei 35°C wiederholt, könnte der Inhibitor auf Silanbasis zum Scheitern in dieser Prüfung führen. Um eine Verbesserung im Bereich des Korrosionsschutzes und der Haftung zu erzielen, gibt es somit je nach Anwendungsfall Alternativen zu Silanen. Durch die pulverförmigen Optionen sind nun auch Anwendungen im Pulverlackbereich denkbar.

Darüber hinaus besteht sogar die Möglichkeit, die beschriebenen funktionalisierten Füllstoffe und den Langzeitinhibitor miteinander zu kombinieren, um noch bessere Leistung zu erzielen. Dies ist möglich, weil sich die jeweiligen Wirkweisen nicht gegenseitig behindern, sondern unterstützen können. Welche genaue Kombination die beste ist, muss der Versuch im Lacksystem zeigen.

Fazit

Silane haben in der Farben- und Lackwelt durchaus ihre Daseinsberechtigung. Geht es ums Thema Haftungsverbesserung oder Wasserbeständigkeit, liefern sie im Labor meist überzeugende Ergebnisse. Diese Eigenschaften zur Verbesserung oder Unterstützung im Korrosionsschutz nutzen viele. Durch die Hydrolyse zu reaktiven Silanolen sind Silane gerade im Wasserlackbereich teilweise mit unerwünschten Nebenreaktionen und damit einem Wirkverlust verbunden. Aus diesem Grund lohnt sich neben einer intelligenten Formulierung auch immer der Blick auf die Alternativen. Diese stehen Inhibitoren auf Silanbasis meist in nichts nach und sind neben einer hervorragenden Wirkungsweise auch preislich attraktiver.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 4628-8:2005-05: Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen – Teil 8: Bewertung der von einem Ritz ausgehenden Enthftung und Korrosion (ISO 4628-8:2005); Deutsche Fassung EN ISO 4628-8:2005
- [2] DIN EN ISO 4628-2: Beschichtungsstoffe - Beurteilung von Beschichtungsschäden - Bewertung der Menge und der Größe von Schäden und der Intensität von gleichmäßigen Veränderungen im Aussehen – Teil 2: Bewertung des Blasengrades (ISO 4628-2:2016); Deutsche Fassung EN ISO 4628-2:2016
- [3] DIN EN ISO 2409:2020-12: Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung (ISO 2409:2020); Deutsche Fassung EN ISO 2409:2020
- [4] Farbe und Lack – 09.2021 – Rasche Erkenntnisse ohne Blick in die Kristallkugel
- [5] www.wacker.com
- [6] DIN EN ISO 9227:2017-07: Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen (ISO 9227:2017); Deutsche Fassung EN ISO 9227:2017
- [7] Technische Lieferbedingungen für Beschichtungsstoffe für Schienenfahrzeuge DBS 918300, Anhang B, Blatt 2
- [8] DIN EN ISO 11997-1:2018-01 Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit bei zyklischen Korrosionsbedingungen – Teil 1: Nass (Salzsprühnebel)/trocken/feucht (ISO 11997-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 11997-1:2017
- [9] DIN EN ISO 6270-1:2018-04: Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit – Teil 1: Kondensation (einseitige Beanspruchung) (ISO 6270-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 6270-1:2018

Kontakt // bt@hightac.de

DR. MARKO SOLTAU

studierte Chemie und promovierte an der Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Seit 2007 ist er bei Straetmans High TAC, Technische Additive & Chemikalien, tätig. Er ist Leiter für Forschung und Entwicklung mit dem Schwerpunkt neuer Inhibitor-Konzepte für die Farben- und Lackindustrie.



BENJAMIN TRAXEL

war nach der Ausbildung zum Lacklaboranten ab 2010 in der Forschung und Entwicklung von Lacksystemen tätig. Seit 2017 ist er Technical Sales Manager bei Straetmans High TAC und für den Bereich Korrosionsschutzadditive für Farben und Lacke zuständig.



Mehr zum Thema!



35 Ergebnisse für Inhibitoren!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360