

Hybrid macht flexibel und haltbar



Quelle: Hlarchenko Viktor – stock.adobe.com

SILANMODIFIZIERTE POLYURETHANHARZE // Silylierte Harze verbessern in der kontinuierlichen Metallbandbeschichtung (Coil-Coating-Beschichtung) die Biegebeweglichkeit, Oberflächenbeschaffenheit und Korrosionsbeständigkeit.

Dmitry Chernyshov, Philip Kensbock, Momentive Performance Materials

Silylierte Polyurethanharze sind eine Klasse von organisch-anorganischen Hybriden, die bereits zahlreiche kommerzielle Anwendungen in der Industrie, im Bauwesen und auf dem A&S-Markt (A&S: Adhesives and Sealants – Kleb- und Dichtstoffe) finden [1]. Erfolgreiche Produkteinführungen der letzten zwei Jahrzehnte bilden eine Grundlage für die weitere Anwendung dieser Technik für anspruchsvolle Märkte wie z.B. industrielle organische Beschichtungen. Silylierte Harze bieten den Formulierern von Beschichtungen die Möglichkeit, neue Klassen von organischen Polyurethan-Beschichtungssystemen zu entwickeln, ausgestattet mit den für die Silikonchemie typischen Leistungsvorteilen.

Das Konzept der silylierten Polyurethan-Technik eröffnet die Möglichkeit, isocyanatfreie, umweltverträgliche Einkomponenten-Urethan-Beschichtungssysteme zu formulieren, die sich durch verbesserte chemische Beständigkeit, Flexibilität, geringe Oberflächenenergie und Außenbeständigkeit auszeichnen. Vor kurzem wurde eine neue Reihe silylierter Polyurethanharze („CoatOSil Protec“) eingeführt. Diese Technik hat bereits ihre Vorteile bei der Herstellung hochbeständiger und flexibler Schutzlacke mit geringer Einbrenntemperatur bewiesen [2]. Der daraus folgende nächste Schritt, ist die Untersuchung der Anwendbarkeit dieser Art von reaktiver Chemie für die Formulierung von Coil-Coating-Systemen mit hohem Einbrenngrad.

Versuchsbeschreibung

In Tab. 1 sind die Formulierungen des in unseren Studien verwendeten experimentellen 1K-Weißdecklacks zusammengefasst. Die Lackformulierungen wurden durch Dispergieren und anschließendes Mahlen von Pigmenten und Füllstoffen in dem neuen silylierten Polyurethanharz mit einer Laborkugelmühle hergestellt (Tab. 1, Pos. 1 – 7). Anschließend wurde das entstandene Lacksystem mit Harz, Verlaufsadditiven, Katalysatoren und Haftvermittlern komplettiert (Tab. 1, Pos. 8 – 13). Vor der Verwendung wurde die flüssige Beschichtungsmasse filtriert und kühl und trocken gelagert.

Für die Prüfung der Bandbeschichtungssysteme wurden feuerverzinkte (HDG, Gardobond OMBZ) und Aluminium(Al5754-Legierung)-Testplatten verwendet. Die Reinigung der Prüfbleche erfolgte durch Besprühen mit alkalischer Reinigungslösung bei 60 bis 70 °C für 20 bis 30s. Nach dem Spülen mit reichlich entmineralisiertem Wasser wurden die Prüfbleche 15 min lang bei 65 °C getrocknet und mit einer Konversionsbeschichtung vorbehandelt. Die handelsübliche Cr-freie Konversionsbeschichtung wurde mit einem Laborbeschichtungsgerät mit einem Zielgewicht von 60 bis 80 mg/m² aufgetragen, 1 bis 2 min bei 65 °C im Umluftofen getrocknet und sofort für die Überbeschichtung mit einer Deckschicht verwendet. Das Auftragen des Decklacks erfolgte mit einem Spiralraketel.

Anschließend wurden die Beschichtungen im Muffelofen bei einer PMT (PMT: Peak Metal Temperature – Spitzenmetalltemperatur) von 242 °C ausgehärtet. Die angestrebten Schichtdicken (dft) der Decklacke lagen bei 30 bis 40 µm. Nach Aushärtung wurden die Versuchsbeschichtungssysteme mindestens 10 bis 14 d bei Raumtemperatur und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert, bevor die Eigenschaften dieser Lacke analysiert wurden.

Der weiße Versuchsdecklack

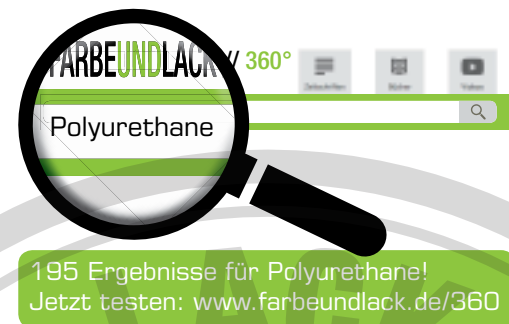
Um die Anwendbarkeit von silyliertem Polyurethanharz in Coil-Coating-Beschichtungen zu testen, wurde eine Reihe von weißen Versuchsdecklacken formuliert (Tab. 1). Für alle Systeme wurde das P/B-Verhältnis (P/B: Pigment-Bindemittel) im Bereich von 0,45 bis 0,55 und der Feststoffgehalt im Bereich von ca. 65 Gew.-% gehalten.

Tab. 1 // Zusammensetzung des experimentellen weißen 1K-Coil-Coating-Lacks (in g).

1.	Silyliertes Harz	256,2
2.	Butylglycolacetat	117,1
3.	Butoxy-ethoxy-ethylacetat	7,3
4.	TiO ₂ , „Kronos 2310“	114,2
5.	Talk, „Steashield H10“	95,2
6.	„Silquest A171 Vinylsilan“	9,5
7.	„UOP Powder“	7,3
8.	Silyliertes Harz	304,6
9.	„Silquest A-171 Vinylsilan“	19
10.	Butylglycolacetat	42,6
11.	Siliconcopolymer	1,9
12.	Katalysator	20
13.	Cokatalysator	5
	Total Lack	1000

	Katalysator	Cocatalysator
#1	„Nacure 5528“	„Nacure 5528“
#2	„Nacure 55282“	„K-Kat XK682“
#3	„Nacure 5528“	„Tyzor TBT“
#4	„Nacure 5528“	„Silquest A1120 Silan“
#5	„Nacure 5528“	„K-Kat XK678“

Mehr zum Thema!



Ergebnisse auf einen Blick

- Die silylierte Polyurethan-Technik kombiniert die Vorteile eines Polyurethan-Grundgerüsts mit der hohen Flexibilität und Haltbarkeit eines Organosilikons.
- Die neue Hybridtechnik bietet eine solide Grundlage für die Formulierung von Coil-Coating-Beschichtungen mit verbesserter mechanischer Integrität und Außenbeständigkeit.
- Experimentelle Decklacke, die mit einem blockierten Säurekatalysator und einem Aminosilan-Cokatalysator formuliert wurden, zeigen eine ausgezeichnete Antiblockierbeständigkeit, T-Bend-Flexibilität, Schlagfestigkeit, Trocken-/Nasshaftung und Korrosionsbeständigkeit.

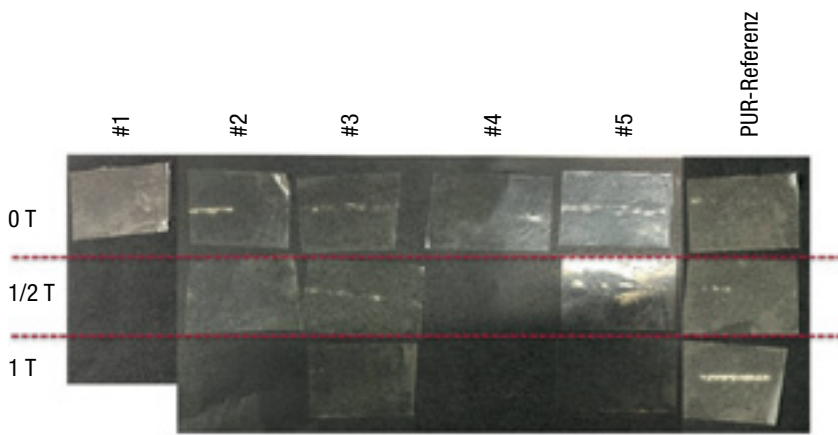


Abb. 1 // T-Bend-Haftflexibilität experimenteller silylierter Polyurethan-Decklacke auf vorbehandelten Metallblechen.

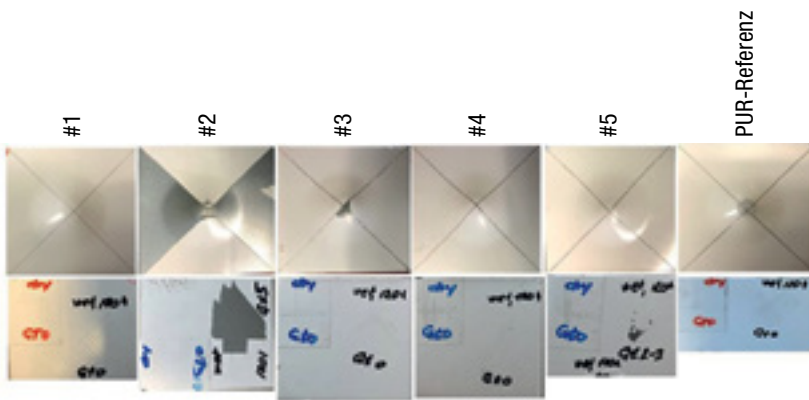


Abb. 2 // Schlagzähigkeit und Trocken-/Nasshaftung experimenteller Decklacke, hergestellt durch direkte Aufbringung des Lacks auf vorbehandelte Metallbleche.

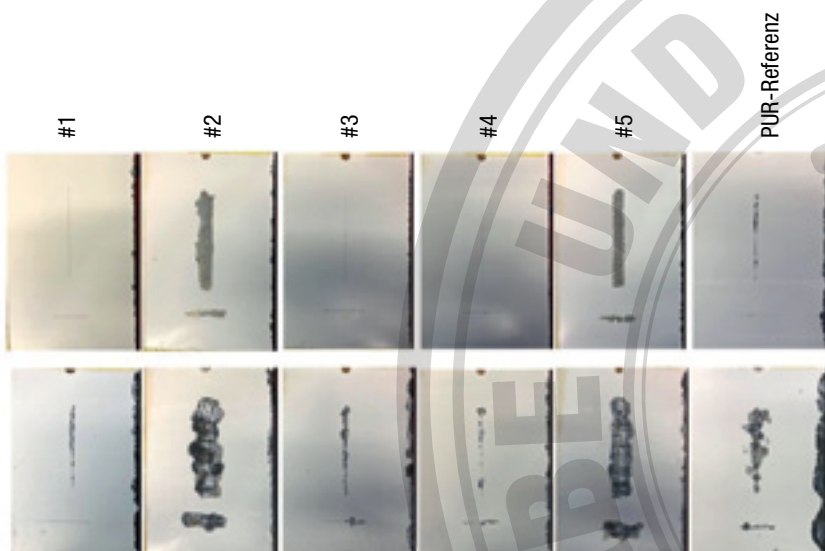


Abb. 3 // Ergebnisse der NSST-Belastung experimenteller Decklacke, hergestellt durch direktes Aufbringen des Lacks auf vorbehandelte Metallbleche nach 240 h und 504 h.

Als anorganischer Füllstoff wurde Talkum verwendet. Dies ermöglicht eine bessere Reaktivität und Kompatibilität der Beschichtungen aufgrund der intrinsischen Silikat-Silan-Wechselwirkungen. Darüber hinaus trug die Beimischung von Silikaten zu einer verbesserten Nasshaftung und Feuchtigkeitsbeständigkeit der experimentellen Beschichtungen bei. Diese Effekte werden in der Regel auf die lamellare Struktur der Füllstoffpartikel und daraus resultierend hervorragende Wasserbarriereigenschaften zurückgeführt.

Der Einsatz des silylierten Polyurethanharzes ermöglichte ausgezeichnete Benetzungs- und Dispergiereigenschaften, die für die Herstellung von Nasslacken ohne zusätzliche Dispergiermittel benötigt werden. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass Beschichtungsmängel wie schlechte Nasshaftung oder schlechte Korrosionsbeständigkeit oft mit den negativen Auswirkungen von Dispergiermitteln in Verbindung gebracht werden. Es wird allgemein angenommen, dass eine zu hohe Polarität der Dispergiermoleküle die Integrität des Beschichtungsfilms irreparabel schädigen kann, indem sie Hohlräume und Mikrodomänen in der Masse der Beschichtungsschicht erzeugt. Die silylierte Polyurethan-Technik bietet somit einen bedeutenden Vorteil gegenüber herkömmlichen PU-Systemen, die die Zugabe von Dispergierhilfsmitteln erfordern, um geeignete Mahlfineinheiten zu ermöglichen.

Bei der silylierten Polyurethan-Technik beruht der Aushärtungsmechanismus auf Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von $-R-Si(OR)_x$ -Alkoxysilanen. Typischerweise ist die Kinetik dieser Reaktionen langsam, was den direkten Einsatz solcher Techniken in Beschichtungsanwendungen mit geringer Einbrennzeit oder schneller Aushärtung oft ausschließt. Um dieses Manko zu beheben, wurden alle experimentellen Beschichtungssysteme mit verschiedenen Katalysatoren und Kokatalysatoren modifiziert. Katalysatoren wie beispielsweise blockierte Säuren, aminofunktionelle Silane und Titanate erwiesen sich als die effizientesten Systeme.

In Anbetracht der reaktiven Natur der Alkoxysilanharzchemie wurden alle experimentellen Beschichtungsformulierungen zusätzlich mit Trocknungsmitteln modifiziert – einschließlich einer Kombination aus Vinylalkoxysilan und Zeolith-Molekularsieben. Insgesamt ermöglichte dies schnell aushärtende Beschichtungen mit langfristiger Lagerstabilität und verlängerter Topfzeit bei Luftexposition.

Härte, Biegung und Integrität

Die Aushärtung der experimentellen Beschichtungssysteme ermöglichte die Bildung harter, vernetzter Polymerfilme mit halbglänzender Oberfläche und ausgezeichneten

Antiblocking-Eigenschaften. Die Pendelhärte der Testproben zeigte, dass die Härte der Beschichtungssysteme von der Art und der Konzentration des verwendeten Katalysator/ Cokatalysator-Paares abhängt.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Katalysatorkonzentration im Bereich von 0,2–0,75 Gew.-% eine optimale Nachhärtung des Films ermöglicht, ohne die Stabilität der Nasslacke zu beeinträchtigen (vor allem bei der Hautbildungszeit bei direktem Luftfeuchtigkeitskontakt).

Bei allen Decklacken wurde ein Anstieg der Trockenfilmhärte bei der Alterung der Testplatten beobachtet. Dieses Verhalten kann auf die Nachhärtung von -R-Si(OR)_x-Alkoxy-silangruppen zurückgeführt werden, was für diese Art von Härtungschemie typisch ist.

Der blockierte Säure-Amin-Katalysator zeigte in einer früheren Untersuchung [2] die beste Aktivität/Stabilität und wurde daher als Standardkatalysator für alle experimentellen Bandbeschichtungen ausgewählt. Unter den getesteten Cokatalysatoren zeigte das System vom Typ Alkylphosphorsäure den stärksten Nachhärtungseffekt und übertraf damit die Reaktionen aller anderen getesteten Verbindungen bei Weitem.

In der nächsten Versuchsreihe wurden die T-Biege-Flexibilität, die Trocken-/Nasshaftung und die Schlagzähigkeit der experimentellen Decklacke analysiert. Diese wurden durch direkte Aufbringung des Lacks auf vorbehandeltes Metallblech hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 1 und Abb. 2 zusammengefasst.

Bei allen Versuchssystemen ermöglichte die Anwendung des neuen silylierten Polyurethans Coil-Coating-Beschichtungen mit ausgezeichneter T-Bend-Haftflexibilität. Die Testmuster #1 bis #5 bestanden erfolgreich die 0T-1T-Spezifikation und übertrafen die 1K-Polyurethan-Referenz. Offensichtlich sorgten Siloxan-Si-O-Si-Bindungen für zusätzliche Elastizität des Polyurethan-Grundgerüsts und ermöglichten Beschichtungsfilme mit verbesserter Rissbeständigkeit und Biegefähigkeit.

Die Ergebnisse der indirekten Schlagzähigkeit und der Trocken-/Nasshaftung nach der Schwitzkastenlagerung waren gemischt; sie lassen sich auf verschiedene Weise interpretieren. Im Allgemeinen zeigte die silylierte Polyurethan-Technik eine gute Leistung. Das Endergebnis hing jedoch in hohem Maß von der Art des in der Formulierung verwendeten Katalysators und Cokatalysators ab. Im Fall von Aminosilan und Ti-Butoxid als Cokatalysator waren die Versuchsergebnisse akzeptabel (Abb. 2). Das Beschichtungssystem, das ausschließlich auf dem säureblockierten Säure-Amin-Katalysator (Nr. 1, kein Cokatalysator) basiert, zeigte die besten Ergebnisse und übertraf alle anderen Versuchssorten sowie die Polyurethan-Referenz.

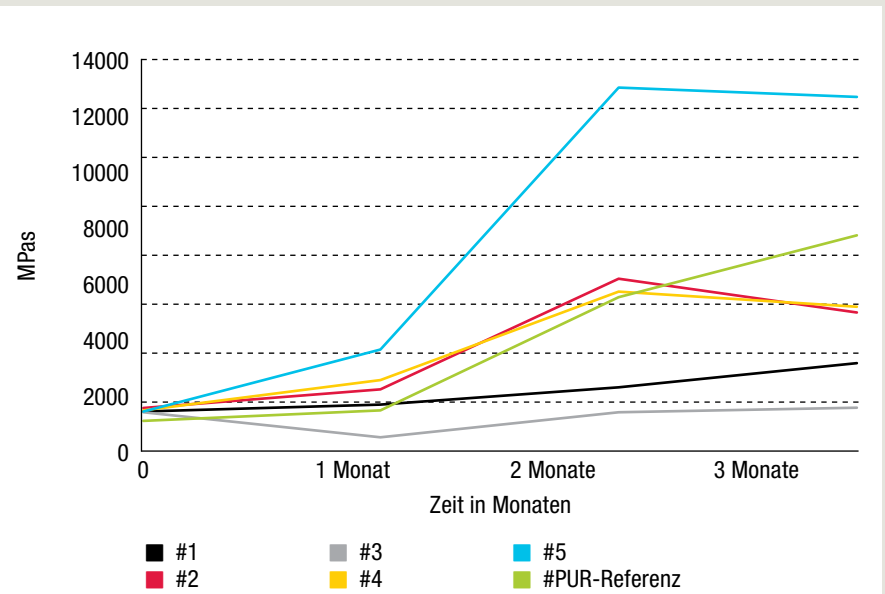


Abb. 4 // Viskosität (mPas) von 1K-Coil-Coating-Formulierungen nach Alterung für 1 bis 3 Monate bei 50 °C.



Ergebnisse	Beschichtung #1	PUR-Referenz
Polare Anteile (mN/m)	3,9	2
Disperse Anteile (mN/m)	26,3	34,3
Oberflächenenergie (mN/m)	30,1	36,3

Abb. 5 // Oberflächenenergie und Wasserkontaktwinkel (WCA) verschiedener experimenteller Decklacke.

Korrosionsbeständigkeit

Die Korrosionsbeständigkeit von silyliertem Polyurethan in Direkt-auf-Metall-Decklacken und in Lacksystemen mit Grundierung/Decklack-Aufbau wurden im beschleunigten neutralen Salzsprühstest (NSST) untersucht. Getestete Beschichtungssysteme auf Basis der neuen silylierten Polyurethan-Technik zeigten positive Ergebnisse. Insbesondere die experimentellen Deckbeschichtungen Nr. 1 und Nr. 4 mit dem blockierten Säure-Amin-Katalysator und dem Cokatalysator Aminosilan zeigten eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, die sich durch minimale Korrosi-

onsunterwanderung am Riss, keine Oberflächenrostkorrosion, keine Blasenbildung und eine sehr gute Beständigkeit gegen Korrosionsausbreitung am Rand auszeichnet. Darüber hinaus zeigten unsere experimentellen Ergebnisse, dass die auf der neuen Technik basierenden experimentellen Decklacke die Korrosionsschutzigenschaften der 1K-Polyurethan-Referenz deutlich übertrafen (Abb. 3). Die grundierungsfreien Coil-Coating-Systeme, die mit der silylierten Harztechnik formuliert wurden, boten selbst nach 504 h NSST-Belastung einen hohen Korrosionsschutz. Dagegen zeigten die Polyurethan-Decklacke erhebliche Korrosionserscheinun-

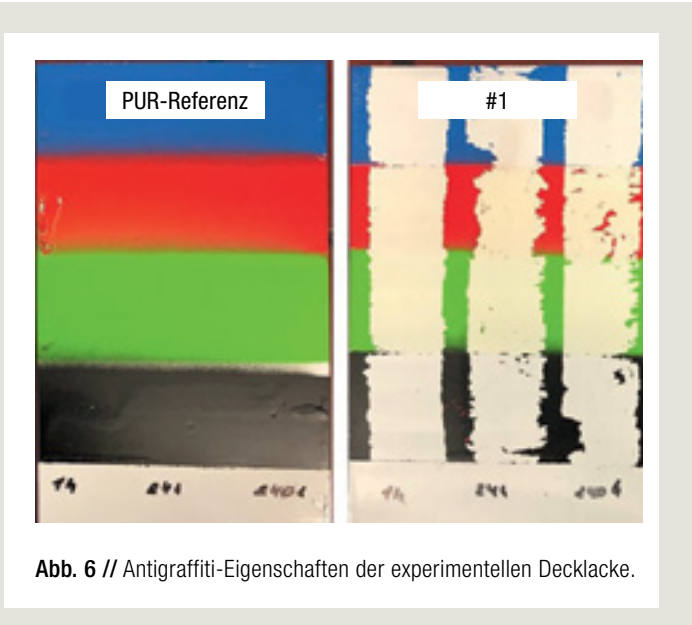


Abb. 6 // Antigriffiti-Eigenschaften der experimentellen Decklacke.

gen am Riss, Blasenbildung und Oberflächenrost. Die experimentellen Beschichtungen mit Titanat-, Bi- und Alkylphosphorsäure-Cokatalysatoren lieferten keine guten Korrosionsschutzeigenschaften. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, wie wichtig die Art des Katalysators und des Cokatalysators für die Entwicklung von Coil-Coating-Formulierungen mit silylierter Polyurethan-Technik ist.

Stabilitätsuntersuchung

Die Lagerstabilität von reaktiven 1K-Beschichtungssystemen ist eine der grundlegenden Eigenschaften, die über einen angemessenen Zeitraum hinweg erhalten bleiben muss, unabhängig von den Schwankungen in der Zusammensetzung der Beschichtung oder den wechselnden Lagerbedingungen. Zur Untersuchung der Stabilität der formulierten Versuchsdecklacke haben wir die Veränderungen ihres physikalischen Zustands, ihrer Farbe und ihrer Viskosität bei einer Alterung von 1 bis 3 Monate bei 50 °C beobachtet. Die Tests wurden in dicht verschlossenen Kunststoffflaschen (PP) oder Metall Dosen (Stahlblech) durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 4 dargestellt.

Bei allen getesteten Versuchssystemen wurde ein allmählicher Anstieg der Viskosität bei Alterung beobachtet. Wurde ein blockierter Säure-Amin-Katalysator als alleiniger Katalysator verwendet, konnte ein geringer Viskositätsanstieg beobachtet werden. Die Zugabe von nicht blockierten Cokatalysatoren hatte eine gewisse destabilisierende Wirkung auf die Viskosität. Insbesondere im Fall von „K-Kat XK-678“ war die Destabilisierung stark ausgeprägt, was den Nutzen dieses Cokatalysators für die Formulierung von Coil-Coating-Lacken begrenzen könnte.

Antigriffiti, Oberflächeneigenschaften

Ermutigt durch die Ergebnisse der vorherigen Untersuchung beschlossen wir, die Release-Eigenschaften der experimentellen silylierten Polyurethan-Decklacke zu untersuchen. Im Idealfall können Si-O-Si-Siloxan-Bestandteile aufgrund ihrer hydrophoben Natur und ihrer guten Antiblocking-Eigenschaften in Formulierungen von Polymerfilmen Trenn-/Antigriffiti-Eigenschaften und eine niedrige Oberflächenenergie ermöglichen. Die Versuchsergebnisse bestätigten, dass die silylierte Polyurethan-Technik Polymerbeschichtungen mit hohem Kontaktwinkel und niedriger Oberflächenenergie ermöglicht. Im Ver-

gleich zu einer 1K-Polyurethan-Kontrollbeschichtung zeichnete sich die Versuchsprobe Nr. 1 durch eine niedrigere Oberflächenenergie und einen etwas höheren Wasserkontaktwinkel aus (Abb. 5).

Zur Untersuchung der Antigriffiti-Eigenschaften wurden die frisch lackierten und ausgehärteten Versuchsbeschichtungen mit handelsüblichen Graffiti-Sprühlacken auf Nitrocellulosebasis in verschiedenen Farben (blau, rot, grün, schwarz) überstrichen. Anschließend wurden die Graffiti-Farben 1 h, 24 h und 240 h getrocknet und mit einem Klebeband entfernt (ein Zug). Die Ergebnisse der Testuntersuchung sind in Abb. 6 dargestellt. Wie auf den Bildern zu sehen ist, bietet die Kontroll-Polyurethanbeschichtung keinerlei Ablöseigenschaften – die Graffiti-Farbe bleibt nach dem Abziehen des Klebebands vollständig intakt. Im Gegensatz dazu zeigten die auf der neuen Technik basierenden Coil-Coating-Systeme bessere Trenneigenschaften, die eine fast vollständige Entfernung der Nitrocelluloselacke ermöglichten.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass sich die Gesamtoberflächenenergie und die Antigriffiti-Eigenschaften der experimentellen Beschichtungen durch die Zugabe traditioneller silikonartiger Additive weiter verbessert haben. Die ausgezeichnete Kompatibilität silylierter Polyurethane mit einem Silicon-Grundgerüst kann dazu beitragen, eine solide Grundlage für die Formulierung hocheffizienter Antigriffiti-Beschichtungen für Transport- und Bauanwendungen zu gewährleisten.

Literatur

[1] da Silva, L. F. M.; Öchsner, A.; Adams, R. D.: „Handbuch der Klebetechnik“ Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, ISBN: 978-3-642-01170-2

[2] Kondos, D.; Cousino, P.; Seeber, M.; Kumar, V.; Chaves, A.; Wusik, M.; O’Keefe, B.; Whitehead, C.; Chernyshov, D.: „An Innovative Moisture Curable Silylated Resin for Protective Coating Applications“ European Coating Show Congress Proceedings, April 2019

Kontakt // dmitry.chernyshov@momentive.com

DMITRY CHERNYSHOV

promovierte in Polymerchemie am Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, wo er an der Synthese und Anwendung anorganischer Polymere und Verbundstoffe arbeitete. Nach Abschluss seiner Promotion und seines Postdoc-Studiums im Jahr 2003 begann er seine berufliche Laufbahn bei DuPont als Chemiker für Automobil- und Reparaturlacke. Im Jahr 2011 wechselte er zu Momentive Performance Materials als Anwendungstechniker für den Geschäftsbereich Silane. In seiner jetzigen Position ist er für die technische Unterstützung und Entwicklung neuer Anwendungen für Silikone und Silane für den CAS-Markt verantwortlich.



PHILIP KENSBOCK

arbeitet bei Momentive Performance Materials in seiner Funktion als Advanced Scientist für den Bereich der Technology Intelligence and Scouting an der Entwicklung von Produkten auf Silikonbasis, die von Silikonverbundstoffen bis hin zu Funktions- und Schutzbeschichtungen reichen. Ein Teil seiner Forschung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit externen Partnern aus Wissenschaft und Industrie. Vor der Zeit bei Momentive arbeitete er als Doktorand am DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien in Aachen an der Entwicklung einer neuen Klasse von wasserbasierten interaktiven Verbundwerkstoffen (2016 bis 2020).

