

Wisch und weg



Quelle: nikkimeel - stock.adobe.com

ANTI-GRAFFITI-BESCHICHTUNGEN // ORGANOSILIKONE BIETEN WISSENSCHAFTLER:INNEN UND INGENIEUR:INNEN EINE VIELZAHL VON EINZIGARTIGEN MÖGLICHKEITEN, INNOVATIVE BESCHICHTUNGSTECHNOLOGIEN MIT INTELLIGENTEN FUNKTIONEN ZU ENTWICKELN. ANTI-GRAFFITI-BESCHICHTUNGEN GEHÖREN SICHERLICH ZU DEN ANSPRUCHSVOLLSTEN UND SCHWIERIGSTEN SMART-TECHNOLOGIEN, DIE VON DER SILIKONCHEMIE STARK PROFITIEREN KÖNNEN.

Dmitry Chernyshov und Philip Kensbock,
Momentive Performance Materials

Traditionell basieren Anti-Graffiti-Trennbeschichtungen auf zwei verschiedenen Technologien [1]. Die erste Technologieart umfasst eine Gruppe von Produkten mit sog. „Opfer“-Schichten, bei denen es sich in der Regel um dünn-schichtige, nicht reaktive Wachse oder Silikone handelt, die eine hoch-effiziente, aber nur vorübergehende Schutz-wirkung bieten. In den meisten Fällen werden solche Trennbeschichtungen bei der Graffiti-reinigung (z. B. durch chemisches Ätzen oder Wasserhochdruckreinigung) vollständig abgebaut und müssen daher nach jedem Reinigungszyklus erneuert werden.

Bei der zweiten Gruppe von Produkten handelt es sich um permanente Anti-Graffiti-Systeme, die eine langanhaltende Trennwirkung haben und keine regelmäßigen Reparatur- und Wartungseingriffe erfordern. Solche Technologien beruhen weitgehend auf Beschichtungssystemen, bei denen ein vernetzter Polymerfilm auf ein bestimmtes Substrat aufgebracht wird. Es wird zwischen klassischen organischen Beschichtungstechnologien, wie Epoxiden, Polyurethanen, Alkydharzen, die mit speziellen Trennadditiven modifiziert sind, und transparenten, anorganischen Beschichtungsversiegelungen auf Silikon- oder Fluor-Silikon-Basis unterschieden. Beide Systeme sind bereits kommerziell erhältlich und welcher technologische Ansatz genutzt wird, hängt vor allem von den Anforderungen in der Anwendung ab. Zweifellos sind Silikone und ihre Derivate einer der Hauptinnovationstreiber für neue Trennbeschichtungen. Geringe Oberflächenenergie, hohe chemische Stabilität und eine hohe Transparenz im UV-Spektrum sind nur einige der einzigartigen Eigenschaften des Si-O-Si-Siloxan-Grundgerüsts, die seine Anwendung in Beschichtungen nahezu unverzichtbar machen. Daher nutzen die meisten Anti-Graffiti-Formulierungen Silikone für die Entwicklung von Hochleistungsprodukten mit hohem Durchsatz. Ein limitierender Faktor ist oftmals die begrenzte Kompatibilität mit organischen Polymeren. Diese kann zu schlechter Benetzung, Kraterbildung und Phasentrennung führen. Für die meisten Lacksysteme lassen sich diese Probleme durch die Modifizierung der Silikonpolymere mit Polyether-Oligomeren lösen. Der Nachteil dieser Funktionalisierung ist oft die geringe thermische, chemische und Witterungsbeständigkeit von Polyethern. Daher ist der Einsatz der Polyethersiloxane für diese Anwendungen nur eingeschränkt möglich, insbesondere wenn dauerhafte Trenneigenschaften gefordert sind. Darüber hinaus kann die Einbindung polarer Polyethergerüste in die Silikonmatrix eine nachteilige Auswirkung auf die Gesamtoberflächenenergie des Systems

Tab. 1 // Glanz von unterschiedlichen experimentellen 2K-PUR-Decklacken.

	Glanz (20°)	Glanz (60°)
Referenz 2K PUR Decklack	86	93
Y-19577	80	89,4
PDMS-Fluid	83,6	92,1
Alkoxy-PDMS-Fluid	85,1	90,4
kommerzielle Referenz	87,4	92,9
Copolymer	72,1	88,6

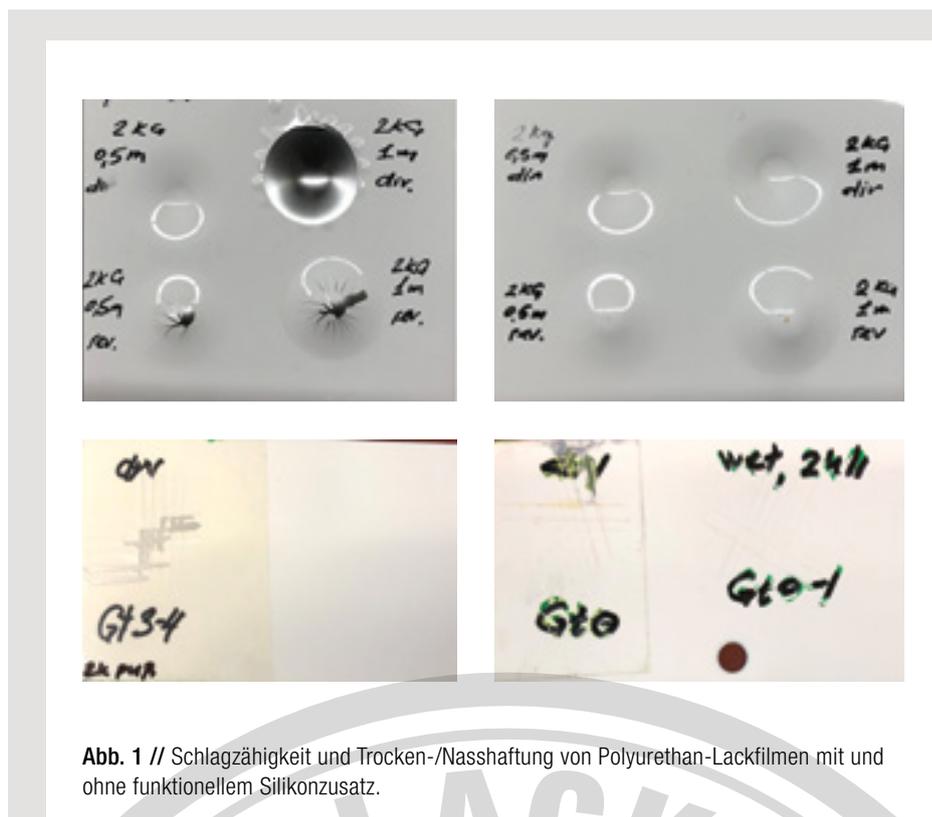


Abb. 1 // Schlagzähigkeit und Trocken-/Nasshaftung von Polyurethan-Lackfilmen mit und ohne funktionellem Silikonzusatz.

Ergebnisse auf einen Blick

- Neue Additive auf Silikonbasis wurden als Anti-Graffiti-Zusätze für 2K-Polyurethan-Beschichtungssysteme eingeführt und untersucht.
- Zur Quantifizierung der Anti-Graffiti-Release-Effekte wurden verschiedene hausinterne Tests angewandt, darunter der Tape-Pull-, Hochdruckreinigungs- und ein Aufkleberablösetest.
- Es wurden Korrelationen zwischen der Art des Silikonadditivs, seinen Farb- sowie Aufkleber-Ablöseigenschaften und den physikalischen Eigenschaften der Oberfläche festgestellt.
- Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung reaktiver Alkoxy-Silikonharze gute mechanische und physikalische Eigenschaften in Kombination mit ausgezeichneten Farb- und Aufkleber-Entfernungseigenschaften kombiniert werden können.

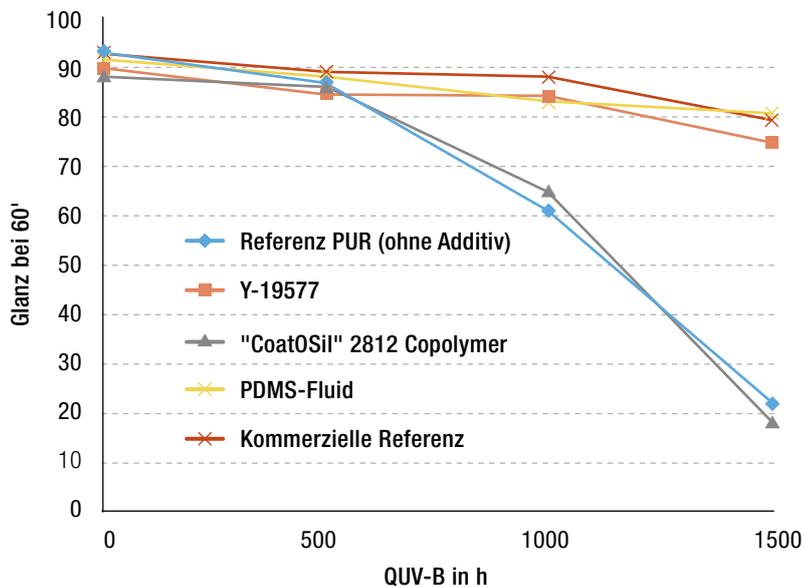


Abb. 2 // Wetterbeständigkeit von unterschiedlichen silikonmodifizierten Decklacken nach QUV-B-Bewitterungstest.

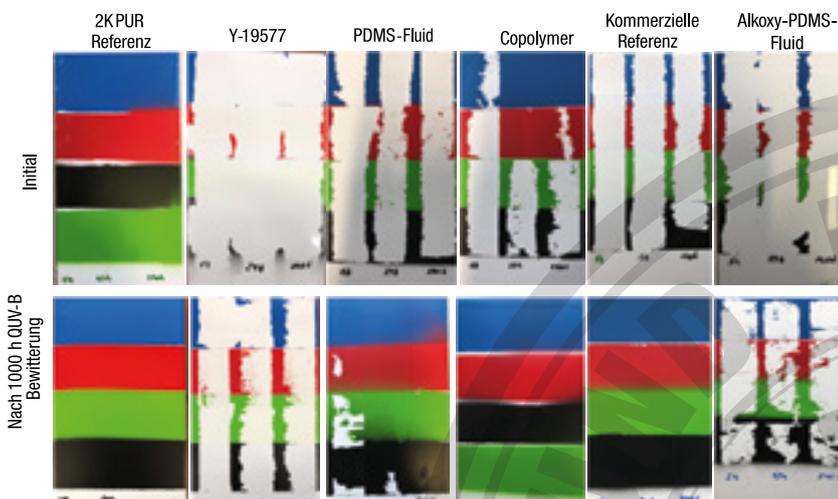


Abb. 3 // Anti-Graffiti-Eigenschaften von verschiedenen Polyurethandekklacken vor und nach 1000 h beschleunigter Bewitterung (QUV-B in Kombination mit Kondenswasser).

haben, wodurch seine hydrophoben Eigenschaften beeinträchtigt werden. Daher wird weiterhin nach neuen Silikon gesucht, die diese Probleme lösen können und verbesserte Eigenschaften bieten.

Vor Kurzem wurden neue modifizierte Silikoncopolymerer auf den Markt gebracht, die speziell entwickelt wurden, um fortschrittliche Trenneffekte in Kombination mit guter Reaktivität und Kompatibilität zu bieten. Diese neuen Produk-

te wurden als potenzielle Kandidaten für die Formulierung von Anti-Graffiti-Beschichtungssystemen mit Trennwirkung identifiziert. Die folgenden Typen wurden untersucht:

- alkoxy-modifiziertes Polysiloxan (PDMS) Fluid,
- Y-19577 aminomodifiziertes, methoxy-funktionelles Silikonharz,
- verschiedene Vergleichskontrollen einschließlich 2812 Polyethersiloxan, PDMS-Fluid und handelsübliche Anti-Graffiti-Lacke.

Experimentelles

Die 2K-Polyurethan-Anti-Graffiti-Deck- und Klarlacke wurden durch Kaltmischung von handelsüblichen weißen Polyurethan-Deck- und Klarlacken als Basissystemen mit Silikon-Anti-Graffiti-Zusätzen hergestellt. Die Additive wurden in einem Konzentrationsbereich von 5 % für den Decklack und 3 % für den Klarlack verwendet. Die Versuchsformulierungen wurden mit einer herkömmlichen Schwerkraftpistole appliziert. Nach der Sprühapplikation wurden die Beschichtungssysteme getrocknet und ausgehärtet. Die Aushärtung erfolgte bei 22–24 °C für 12–24 h. Die Trockenschichtdicke der Lacke lag im Bereich von 80–90 µm. Vor Beginn der Lackuntersuchungen wurden alle beschichteten Platten für weitere 14 Tage bei 20 °C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit (RH) konditioniert.

Anti-Graffiti-Tests: Es wurden handelsübliche Graffiti-Sprühlacke auf Nitrocellulosebasis in verschiedenen Farben (blau, rot, schwarz, grün) verwendet. Jeweils eine Schicht wurde auf die oben beschriebenen weißen PUR-Decklackformulierungen mit oder ohne Silikonzusatz aufgetragen. Jeweils 1 h, 24 h und 240 h nach dem Auftragen der Graffiti-Farbe wurde ein Klebeband über dem Graffiti aufgebracht und sofort mit konstanter Kraft abgezogen. Die Anti-Graffiti-Eigenschaften wurden anhand des Anteils der Fläche, bei der die Graffiti-Farbe entfernt wurde, bewertet. Die Anti-Sticker-Eigenschaften von Beschichtungsfilmen wurden mit dem Ziegler-Release-Tester gemessen. Der typische Testzyklus umfasste ein Aufkleben einer Folie auf die Oberfläche der Beschichtungsplatte und die Alterung für 20 min bei Raumtemperatur oder 24 h bei 80 °C sowie die Prüfung der Ablösekraft (N/m), die zum Entfernen des Aufklebers erforderlich ist.

Organosilikone als Anti-Graffiti-Additive

Im ersten Versuchsabschnitt wurden verschiedene Leistungsmerkmale handelsüblicher weißer 2K-Decklacke, die mit 5 % der funktionellen Organosilikone modifiziert wurden, untersucht. Alle genutzten Additive, mit Ausnahme des PDMS-Fluids, zeigten eine gute Kompatibilität mit dem Grundlack. Dies resultierte in ho-

Tab. 2 // Mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit von experimentellen 2K-PUR-Decklacken, die mit Silikonrenn-/Anti-Graffiti-Zusätzen modifiziert wurden.

Testmethode	Referenz 2K PUR Decklack	Y-19577	PDMS-Fluid	Alkoxy-PDMS-Fluid	Copolymer	kommerzielle Referenz
Erscheinungsbild (visuell)	OK	OK	Orangenhaut	OK	OK	OK
Pendelhärte	85	73	62	70	64	49
Schlagfestigkeit (direkt)	ni0	OK	ni0	ni0	OK	OK
Schlagfestigkeit (Rückseite)	ni0	OK	ni0	ni0	ni0	OK
Biegetest	OK	OK	OK	OK	OK	Risse
Trockenhaftung (Gitterschnitt)	ni0 (GT3)	OK (GT0)	ni0 (GT2-3)	ni0 (GT5)	ni0 (GT5)	ni0 (GT0)
Nasshaftung (Gitterschnitt)	ni0 (GT5)	OK (GT0)	ni0 (GT5)	ni0 (GT5)	ni0 (GT5)	ni0 (GT5)
Chemikalienbeständigkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut

hem Glanz und ausgezeichnetem Verlauf der fertigen Decklacke (Tab. 1). Beim PDMS-Fluid konnte ein Orangenschaleneffekt beobachtet werden, der auf eine teilweise Inkompatibilität des Additivs mit der PU-Matrix zurückzuführen ist. Dieser negative Effekt verringert voraussichtlich den Anwendungsnutzen dieses Silikonadditivs in Beschichtungen.

Zusammen mit dem Erscheinungsbild wurden die wichtigsten mechanischen und physikalischen Eigenschaften der modifizierten Beschichtungssysteme untersucht, darunter die Schlagfestigkeit, die Pendelhärte, die Trocken-/Nass-Gitterschnitthaftung, die Biegeelastizität und die Chemikalienbeständigkeit (Abb. 1 und Tab. 2). Alle genutzten Silikonmaterialien führten zu einer gewissen Erweichung der Beschichtung. Im Fall von Y-19577 und PDMS-Alkoxyfluid war der beobachtete Effekt im Vergleich zu den anderen getesteten Additiven deutlich weniger dramatisch. Dies kann auf die reaktive Alkoxy-Silikon-Natur beider Produkte zurückgeführt werden, die es ermöglicht, den Erweichungseffekt des Silikonrückgrats durch eine erhöhte Vernetzungsdichte des resultierenden Beschichtungsfilms zu kompensieren. Alle getesteten Systeme wiesen eine ausgezeichnete Säureätz- und Chemikalienbeständigkeit auf, was auf eine verbesserte chemische Inertheit der mit Silikonmaterialien modifizierten Beschichtungszusammensetzungen schließen lässt.

Darüber hinaus haben wir die Auswirkungen der eingesetzten Silikonadditive auf die Außenbeständigkeit der Beschichtung untersucht. Zu diesem Zweck wurden alle experimentellen Decklacke und alle Benchmark-Lacksysteme mit dem beschleunigten QUV-B-Außenbeständigkeitstest untersucht. Um die erosive Wirkung der natürlichen Bewitterung zu simulieren, wurde der UV-Licht-Belichtungszyklus zusätzlich mit einer Kondenswasserbehandlung kombiniert (Abb. 2). Es ist ersichtlich, dass die meisten der untersuchten silikonmodifizierten

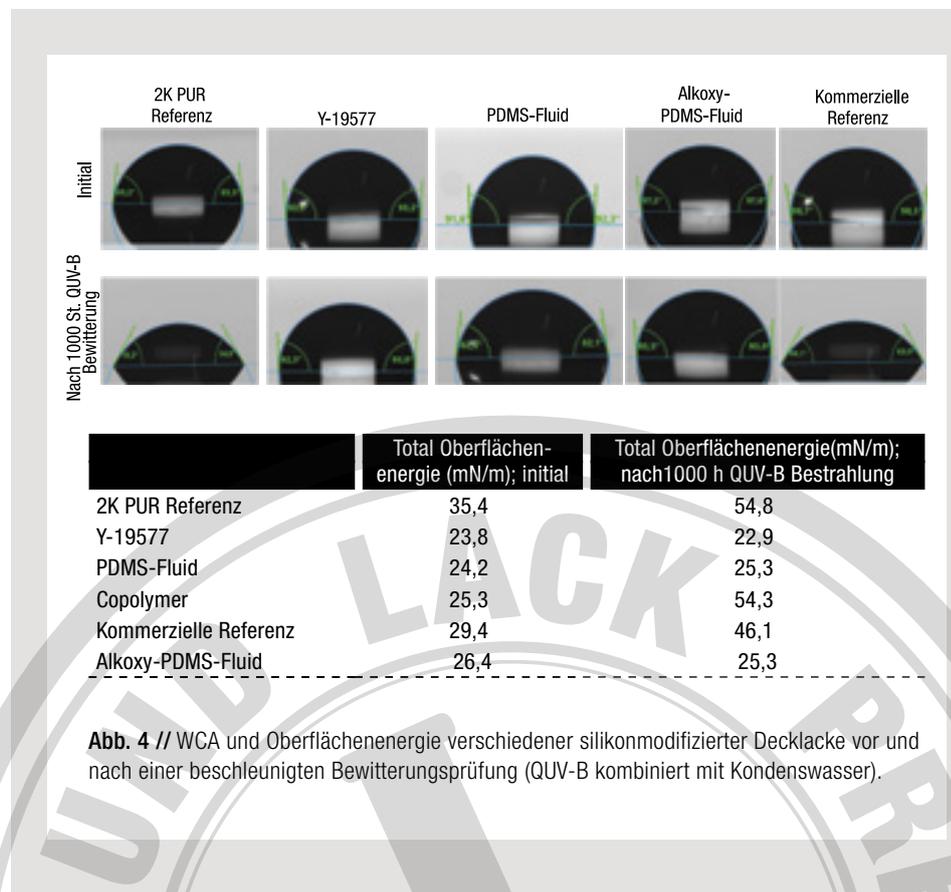


Abb. 4 // WCA und Oberflächenenergie verschiedener silikonmodifizierter Decklacke vor und nach einer beschleunigten Bewitterungsprüfung (QUV-B kombiniert mit Kondenswasser).

Fluids auch nach 1500h Belichtung eine ausgezeichnete Glanzbeständigkeit aufwiesen. Im Gegensatz dazu zeigte der Polyurethan-Kontroll-Decklack ab 500–1000h eine deutliche Verschlechterung der Glanzwerte. Die Einbindung von hochbeständigen Si-O-Si-Grundgerüsten ermöglicht bei den eingesetzten Testformulierungen von Hochleistungs-Decklacken eine verbesserte Witterungsbeständigkeit. Die Trenn- und Anti-Graffiti-Eigenschaften des experimentellen Silikonmaterials wurden in einer

Reihe von selbst entwickelten Tape-Pull- und Kärcher-Hochdruckreinigungstests analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modifizierung des Decklacks mit den Silikonadditiven außergewöhnlich wirkungsvoll war, um gute Tape-Pull-Ablösung-Eigenschaften zu erzielen. Alle untersuchten Silikone (mit Ausnahme des 2812 Polyether-Polysiloxan-Copolymers) zeichneten sich durch eine nahezu 100%ige Tape-Pull-Ablösung aus (Abb. 3). Wird der Test nach einer 1000-stündigen Bewitterungsprüfung wieder-

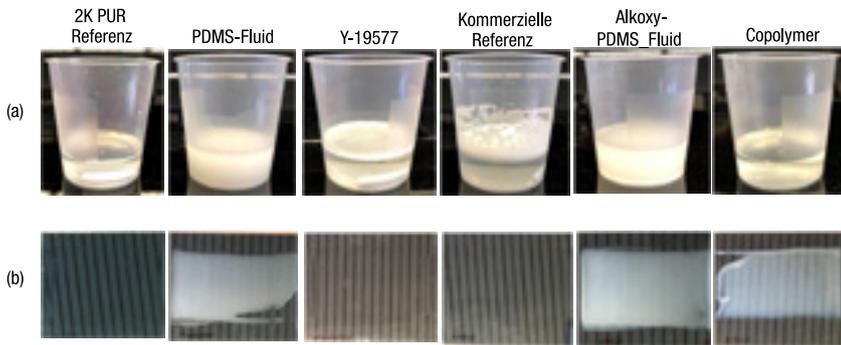


Abb. 5 // (a) Kompatibilität verschiedener Silikonadditive mit 2K-Polyurethan-Klarlack (Polyollösung); (b) Transparenz von vernetzten Klarlacken (dft = 60 mic) auf Glas, nach 2 Wochen Aushärtung bei RT.

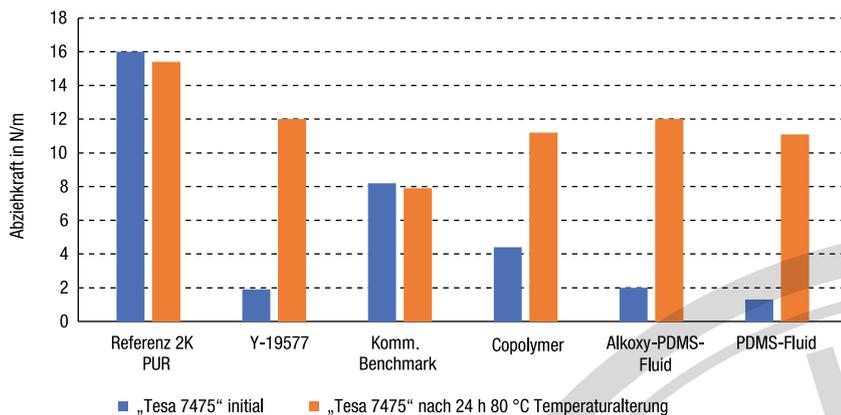


Abb. 6 // Ablösbarkeit von Aufklebern verschiedener silikonmodifizierter Klarlacke vor und nach Temperaturalterung.

holt, zeigt sich, dass die Dauerhaftigkeit des Freisetzungseffekts deutlich reduziert ist. Insbesondere zeigten die 2K-Polyurethan-Decklacke nur im Fall von Y-19577 und den reaktiven alkoxy-modifizierten Silikonem eine dauerhafte Anti-Graffiti-Trennwirkung. Alle anderen Systeme zeigten nach QUV-B-Bewitterung keine Ablöseleistung.

Um die Natur dieses Phänomens besser zu verstehen, wurde das Ablöseverhalten der experimentellen Decklacke zusätzlich untersucht. Dabei wurde der Wasserkontaktwinkel (WCA) und die Gesamtoberflächenenergie

vor und nach den beschleunigten Bewitterungstests gemessen. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Zugabe von Silikonadditiven im Durchschnitt eine Erhöhung des WCA um 10–15° und eine Verringerung der Gesamtoberflächenenergie an der Grenzfläche des Beschichtungsfilms um 10 mN/m bewirkte. UV-Bestrahlung in Kombination mit Kondenswasser führte zu einer Verschlechterung des Oberflächenzustands der Beschichtungsfilme. Besonders ausgeprägt war dies bei Decklacken, die mit Silikoncopolymeren mit organischem Polymerückgrat modifiziert wurden.

Bei 2812, einem Polysiloxan-Polyether-Copolymer, wurde beispielsweise eine starke Verringerung des WCA und ein Anstieg der Gesamtoberflächenenergie des Beschichtungsfilms von ursprünglich 25,3 mN/m auf 54,3 mN/m beobachtet (Abb. 4 und Tab. 3).

Es liegt nahe, dass dieses Verhalten auf den UV-induzierten Abbau des organischen Anteils des Copolymers und die Erosion des Silikonmaterials von der Oberfläche der Beschichtung zurückzuführen ist. In diesem Fall kann angenommen werden, dass die Anwendung reaktiver Alkoxy-Silikon-Materialien, die eine dauerhafte kovalente Bindung mit der Polyurethan-Beschichtungsmatrix eingehen, vorteilhaft sein kann, um gute Ablöse-/Anti-Graffiti-Effekte nach Außenbewitterung zu erzielen.

Klarlack-Systeme

Nach der Bewertung von Decklacksystemen wurde die Wirksamkeit der organofunktionellen Silikone als Anti-Graffiti-Additive für Raumtemperaturhärtende 2K-Polyurethan-Klarlackssysteme untersucht. Die visuelle Transparenz ist eine der wichtigsten technischen Eigenschaften eines jeden Klarlacksystems. In dieser Hinsicht kann die Einarbeitung von Silikonmaterial in das Beschichtungssystem aufgrund der oftmals geringen Kompatibilität von Si-O-Si-Polysiloxanverbindungen mit den organischen Basispolymeren der Klarlacksysteme eine große Herausforderung darstellen. Oft führen solche Unverträglichkeiten zur Opazität und Trübung des flüssigen Lackes sowie zur Bildung zahlreicher Beschichtungsfehler bei der Applikation (z. B. Krater und Dellen, Orangenhaut, schlechte Benetzung). Die Formulierungsversuche zeigten, dass PDMS-haltige Additive nur eine geringfügige Kompatibilität mit handelsüblichen Klarlacksystemen vorweisen (Abb. 5(a)). Traditionell wird dieses Problem durch die chemische Modifikation von Polysiloxan-Grundgerüsten mit Polymeren gelöst, die eine hohe Affinität zu den organischen Harzen des jeweiligen Lacksystems aufweisen. In der Regel sind Copolymere aus Silikonem und Ethylen- und Propylenoxid dafür gut geeignet. Das 2812-Copolymer zeigt in der Tat eine deutlich bessere Kompatibilität (Abb. 6). Interessanterweise wurde im Fall von Y-19577, einem reinen, nicht modifizierten Aminosilikonharz, eine ausgezeichnete Kompatibilität mit flüssigem Polyol beobachtet. Auch der vernetzte, silikonmodifizierte Polyurethan-Klarlack zeigte eine hohe Klarheit und Transparenz (Abb. 5(b)). Eine mögliche Erklärung ist, dass die reaktiven Alkoxygruppen in Kombination mit der polaren organischen Funktionalität eine ausgezeichnete Kompatibilität des Siloxan-Grundgerüsts mit dem Klarlackharzsystem ermöglicht. Dies wäre ein wesentlicher Vorteil des Produkts im Vergleich zu den anderen getesteten Additiv-Systemen.

Tab. 3 // Messwerte der WCA und Oberflächenenergie verschiedener silikonmodifizierter Decklacke vor und nach einer beschleunigten Bewitterungsprüfung (QUV-B kombiniert mit Kondenswasser).

	Totale Oberflächenenergie in mN/m; initial	Totale Oberflächenenergie in mN/m; nach 1000 h QUV-B-Bestrahlung
Referenz 2K PUR	35,4	54,8
Y-19577	23,8	22,9
PDMS-Fluid	24,2	25,3
Copolymer	25,3	54,3
kommerzielle Referenz	29,4	46,1
Alkoxy-PDMS-Fluid	26,4	25,3

Die erweiterten Anti-Graffiti-Eigenschaften der silikonmodifizierten Klarlacke wurden durch Messung der Aufkleberablösekraft untersucht (Abb. 6). Die eingesetzten Organosilikone wiesen initial beim Aufkleberablösetest hervorragende Ablöseigenschaften auf (blaue Balken). Im Durchschnitt ermöglichte die Hinzugabe der Silikonadditive eine 8- bis 10-fache Verringerung der Abziehkraft, die zum Entfernen der Aufkleberabsonde erforderlich war. Nach einer Wärmebehandlung von 80 °C verschlechterten sich die Trenneigenschaften der getesteten Systeme jedoch drastisch. Der letztgenannte Effekt kann auf eine temperaturbedingte, sekundäre chemische oder physikalische Interaktion des reaktiven Silikonadditivs mit den in der Klebeschicht des Aufklebers vorhandenen funktionellen Materialien zurückzuführen sein. Bei den Tape-Pull-Anti-Graffiti-Tests zeigten alle getesteten silikonmodifizierten Klarlacke ausgezeichnete Erstablöseigenschaften. Jedoch wiesen alle untersuchten Systeme keine guten Trenneigenschaften nach dem beschleunigten QUV-B-Witterungstest auf. Damit kann zusammengefasst werden, dass pigmentierte

Beschichtungssysteme (z. B. Decklacke) im Vergleich zu entsprechenden Klarlacksystemen insgesamt deutlich effizientere und dauerhaftere Oberflächenablöseeffekte ermöglichen. Der anspruchsvollere Hochdrucktest stellte für alle untersuchten Silikonadditive eine Herausforderung dar. Die meisten der getesteten Beschichtungssysteme bestanden den Test nicht. Das Y-19577 (funktionalisiertes Alkoxyharz) war das einzige Additiv, das in Polyurethanbeschichtungen (sowohl bei Klarlacken als auch bei Decklacken) ausgezeichnete Ablösung von Graffiti-Farben bei der Hochdruckreinigung ermöglichte. Bei dieser Kombination war sogar eine schnelle Reinigung mit kaltem Leitungswasser, frei von Reinigungsmitteln oder aggressiven Chemikalien, möglich.

Literatur

[1] Getting Rid of Graffiti: A Practical Guide for Graffiti Removal and Anti-Graffiti Protection, Maurice J. Whitford, Taylor & Francis Ltd, 1990

Kontakt // dmitry.chernyshov@momentive.com

DR. DMITRY CHERNYSHOV

promovierte in Polymerchemie am Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, wo er an der Synthese und Anwendung anorganischer Polymere und Verbundstoffe arbeitete. 2003 begann er seine berufliche Laufbahn bei der Firma 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.



DR. PHILIP KENSBOCK

arbeitete zunächst als Doktorand am DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien in Aachen an der Entwicklung einer neuen Klasse von wasserbasierten interaktiven Verbundwerkstoffen (2016-2020). Bei Momentive Performance Materials ist er 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, tätig. Ein Teil seiner Forschung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit externen Partnern aus Wissenschaft und Industrie.



Mehr zum Thema!



93 Ergebnisse für 2K-Polyurethane!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360