

Eine Frage der Struktur

Dispergieradditive auf Basis hochverzweigter Kern-Schale-Strukturen stabilisieren Pigmente

Astrid Rudolphi, Marcel Krohnen, Frederik Piestert und Stefan Mößmer

Neuartige hochverzweigte Dispergieradditive mit aminischen pigmentaffinen Gruppen stabilisieren Pigmente sowohl in lösemittelbasierten als auch in lösemittelfreien reaktiven Beschichtungssystemen. Diese Additive dispergieren effektiv und lang anhaltend ohne unerwünschte Wechselwirkungen mit reaktiven Systemen.

von großer Bedeutung. Hierzu zählen die klassischen, bei Raumtemperatur durch Polyaddition vernetzenden, Zweikomponentensysteme (2K-Epoxid- und 2K-Polyurethan-Systeme) sowie die bei erhöhten Temperaturen mit Hilfe eines Katalysator vernetzenden Einbrennsysteme auf Basis von Hauptfilmbildner und Vernetzerharz (vor allem Melamin- oder Phenolharze) [2].

Amphiphil, grenzflächenaktiv und pigmentaffin

Um in pigmentierten reaktiven Beschichtungsstoffen neben den mechanischen und chemischen Anforderungen auch der Nachfrage nach hochwertigen optischen Eigenschaften in Form von hoher Transparenz oder Deckkraft und eines langzeitstabilen Farbtons (Farbort) bei erhöhtem Glanz und minimalem Glanzschleier gerecht zu werden, sind polymere Dispergieradditive Stand der Technik. Diese amphiphilen, grenzflächenaktiven Additive stabilisieren die im Beschichtungsstoff eingesetzten Pigmente und Füllstoffe entweder auf sterischem oder aber elektrostatischem Wege [3]. Hierzu tragen Dispergieradditive sowohl stabilisierend wirkende nieder- bis hochmolekulare Kettensegmente als auch mindestens eine pigmentaffine Haftgruppe. Sie ermöglichen durch Wechselwirkungen mit den Pigmenten die Adsorption des Additivs an der Pigmentoberfläche, was Voraussetzung für eine effektive und lang andauernde Pigmentstabilisierung ist.

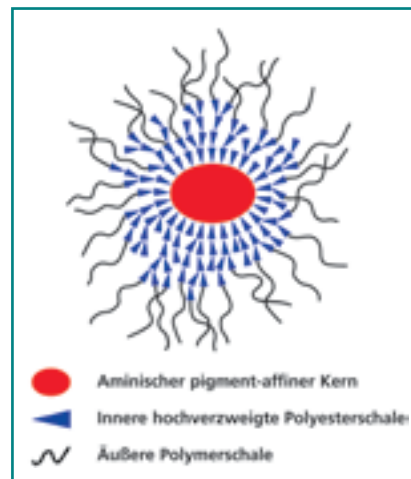


Abb. 1: Schematische Darstellung von Dispergieradditiven auf Basis hochverzweigter Kern-Schale-Strukturen

Aminische Dispergieradditive effektiv, aber mit Fehlern

Da ein Großteil der in Lackanwendungen eingesetzten Pigmente eine saure Oberflächennachbehandlung aufweist, gelten insbesondere Dispergieradditive mit aminischen pigmentaffinen Gruppen als sehr effektive Additivstrukturen, weil diese über stabile Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Pigmentoberfläche interagieren können. Diese aminischen Dispergieradditive verbessern die Pigmentstabilisierung deutlich, zeigen jedoch teilweise in reaktiven Systemen uner-

Das Eigenschaftsprofil und die damit verbundenen Einsatzgebiete eines Beschichtungsstoffs werden maßgeblich durch den verwendeten Filmbildner bestimmt. Die Herkunft dieser Filmbildner ist vielfältig und lässt sich grundsätzlich in Naturstoffe, modifizierte Naturstoffe sowie synthetische Stoffe unterteilen [1]. In modernen Beschichtungssystemen spielen synthetisch erzeugte oligomere Stoffe als Filmbildner eine übergeordnete Rolle, um die hohen mechanischen Anforderungen und die notwendigen chemischen und physikalischen Beständigkeiten von Beschichtungsstoffen erfüllen zu können. Insbesondere reaktive Mehrkomponentenfilmbildner, die durch chemische Reaktionen vernetzen, sind

Kontakt:
Julia Kleist
Byk-Chemie GmbH
T +49 281 670-25008
Julia.Kleist@altana.com

► Tab. 1: Wechselwirkungen zwischen Beschichtungssystem und aminischem Dispergieradditiv

Stammkomponente	Reaktionspartner	Mögliche Wechselwirkung zwischen System und aminischem Additiv	Effekt auf die Lackeigenschaften
1 Epoxid	Poly(amido)amin	Wechselwirkung/Reaktion mit der Epoxid-Komponente	Verkürzte Lagerstabilität der Stammkomponente
2 Polyol	Polyisocyanat	Katalyse der Vernetzungsreaktion	Verkürzung der Tropfzeit
3 Alkyd	Luftsauerstoff	Komplexierung der metallischen Trockner	Verlängerung der Trocknungszeit
4.1 Acrylat/Melamin	Katalysator	(Teilweise) Versalzung des Katalysators	Unvollständige Vernetzungsreaktion
4.2 Polyester/Melamin	Katalysator	(Teilweise) Versalzung des Katalysators	Unvollständige Vernetzungsreaktion

wünschte Nebeneffekte, die sich negativ auf das Eigenschaftsprofil der formulierten Systeme auswirken können. *Tabelle 1* zeigt eine Übersicht über diese möglichen Wechselwirkungen zwischen den aminischen Additiven und verschiedenen reaktiven Beschichtungssystemen.

In dieser anwendungstechnischen Studie wurden neuartige aminische Dispergieradditive auf Basis von hochverzweigten Kern-Schale-Strukturen gemäß *Abb. 1* im Vergleich zu bereits etablierten Strukturtypen dahingehend überprüft, ob eine hochwertige Pigmentstabilisierung in repräsentativen reaktiven Systemen bei gleichzeitiger Verhinderung möglicher Wechselwirkungen zwischen Beschichtungssystem und Additiv zu erzielen ist.

Strukturtypen im Vergleich

Diese Studie vergleicht drei Strukturtypen miteinander. Sie besitzen jeweils sowohl aminische pigmentaffine Gruppen ähnlicher chemischer Natur und Basizität als auch polymere Kettensegmente ähnlicher Polarität. Gemäß *Abb. 2* unterscheiden sich diese Strukturtypen jedoch bezüglich ihres strukturellen Aufbaus wie folgt:

- Strukturtyp 1: lineares Copolymer mit frei zugänglichen aminischen Haftgruppen
- Strukturtyp 2: verzweigtes Polymer mit sterisch abgeschirmten aminischen Haftgruppen
- Strukturtyp 3: Kern-Schale-Polymer mit eingekapseltem aminischem Kern

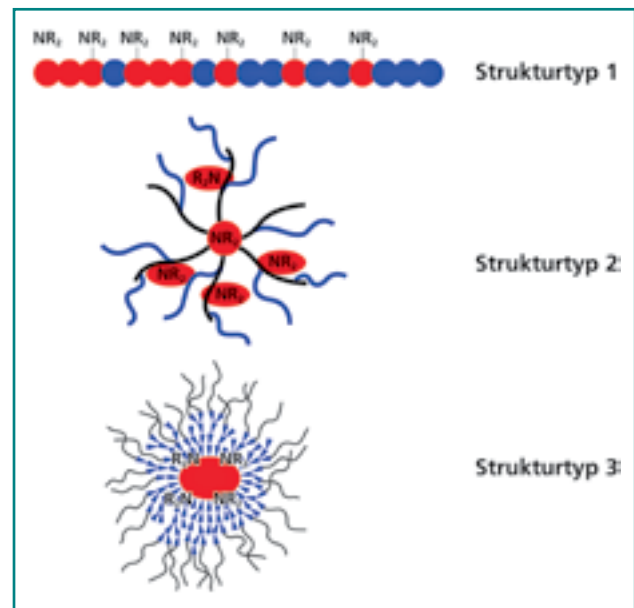


Abb. 2: Strukturtypen im Vergleich

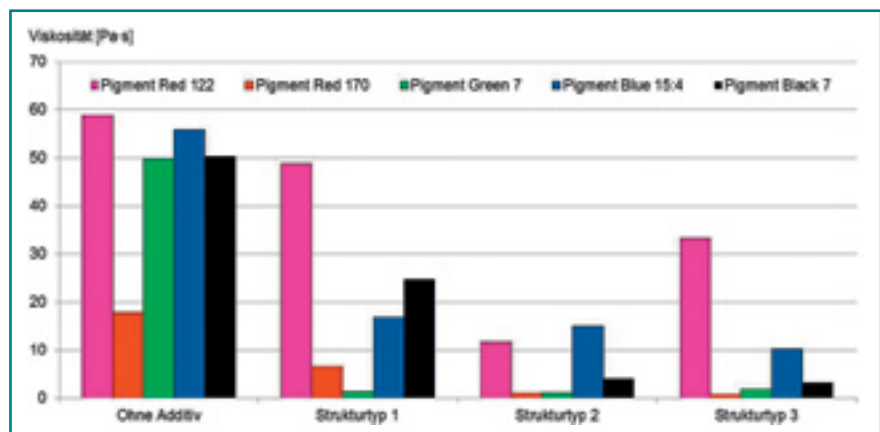


Abb. 3: Einfluss der Strukturtypen auf die Viskosität der Pigmentkonzentrate

Versuche auf PE-Folien

Mit diesen drei strukturell unterschiedlichen Dispergieradditiven wurden lösemittelhaltige Pigmentkonzentrate auf Basis eines universalen Anreibeharzes und verschiedener Pigmente (P.R. 122; P.R. 170; P.G. 7; P.B. 15:4 und P.Bl. 7, feinteilig) her-

gestellt. Als Referenz dienten die entsprechenden Pigmentkonzentrate ohne Dispergieradditiv. Nach 24 Stunden wurde die Viskosität der einzelnen Pigmentkonzentrate gemessen (Kegel/Platte-Geometrie, Kegeldurchmesser = 25 mm, Winkel = 1°, Temperatur = 23 °C, Scherrate = 1 s⁻¹).

In einem zweiten Schritt wurden diese Pigmentkonzentrate in verschiedenen lösemittelbasierten reaktiven Beschichtungssystemen eingesetzt. Im Einzelnen dienten ein 2K-Epoxid-System (Bisphenol A/Polyamid-Härter), ein 2K-Polyurethan-System (OH-funktionelles Acrylat/aliphatisch-aromatisches bzw. rein aliphatisches Polyisocyanat) und ein säurekatalysiertes Einbrennsystem (Acrylat/Melamin) als Auflacksysteme.

Die derart formulierten Testsysteme wurden durch Ausgießen auf im 65°-Winkel befestigte PE-Folien appliziert und ausgehärtet. Die Güte der Pigmentstabilisierung hinsichtlich der optischen Eigenschaften wurde anschließend durch die Messung von Glanz (im 20°-Winkel) und

Glanzschleier sowie durch die visuelle Beurteilung von Transparenz, Farbstärke und Farbtonverschiebung im Durch- bzw. Auflicht ermittelt.

Ergänzend hierzu wurde der Einfluss der verschiedenen Strukturtypen auf die in der Tabelle zusammengestellten unerwünschten Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Beschichtungssystem überprüft. Im Fall des 2K-Epoxid-Systems wurde der pigmentierte Stammlack (Epoxid-Komponente) für zwölf Wochen bei 50 °C gelagert und in regelmäßigen Abständen die Auslaufzeit ermittelt. Für das pigmentierte 2K-Polyurethan-System wurden entlang der Härtingsreaktion zwischen OH-Acrylat und aliphatisch-aromatischem bzw. rein aliphatischem Polyisocyanat-Härter die sich ergebenden Auslaufzeiten ermittelt. Im Fall des säurekatalysierten Einbrennsystems wurde der Einfluss der Strukturtypen auf die mechanischen Eigenschaften mit Pendeldämpfung nach König (angelehnt an DIN EN ISO 1522) bestimmt.

► Ergebnisse auf einen Blick

- Hochverzweigte Kern-Schale-Strukturen mit aminischen pigmentaffinen Haftgruppen bilden die Basis neuartiger Dispergieradditive für lösemittelbasierte und lösemittelfreie reaktive Systeme.
- Diese neuartigen Dispergieradditive zeigen ein teilweise deutlich verbessertes Leistungsprofil innerhalb der Pigmentstabilisierung im Vergleich zu etablierten Strukturtypen.
- Die gezielt aufgebaute hochverzweigte Kern-Schale-Struktur verhindert unerwünschte Wechselwirkungen zwischen reaktivem Beschichtungssystem und Additiv.

Viskositätsreduzierung zeigt was die Additive leisten

Die Reduzierung der Mahlgutviskosität durch den Einsatz der unterschiedlichen Dispergieradditive ist ein erster Indikator hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit. Gemäß Abb. 3 resultiert der Einsatz aller drei geprüften Strukturtypen in einer im

Vergleich zur Referenz teilweise signifikanten Viskositätsreduzierung, und zwar unabhängig vom dispergierten Pigment. Insbesondere die Strukturtypen 2 und 3 zeigen eine deutliche Verringerung der Pastenviskositäten, wobei Strukturtyp 2 vor allem mit P.R. 122, P.R. 170 und P.G. 7, Strukturtyp 3 hingegen mit P.R. 170, P.B. 15:4 und P.B. 7 überzeugt. Für alle ge-

prüften Pigmente übertreffen diese beiden Strukturtypen die Leistungsfähigkeit von Strukturtyp 1 zum Teil sehr deutlich.

Optische Eigenschaften geprüft

Ergänzend zur Viskositätsreduzierung der Pigmentkonzentrate wurden die drei Strukturtypen bezüglich ihres Einflusses auf die optischen Eigenschaften der gewählten Beschichtungssysteme auf den Prüfstand gestellt. Abb. 4 zeigt den Einfluss der drei Strukturtypen auf den Glanz des 2K-Polyurethan-Systems, basierend auf dem rein aliphatischen Polyisocyanat-Härter. Auch in diesem Fall überzeugt sowohl das verzweigte Polymer mit sterisch abgeschirmten aminischen Haftgruppen (Strukturtyp 2) als auch das neuartige Dispergieradditiv auf Basis der hochverzweigten Kern-Schale-Struktur (Strukturtyp 3).

Für alle geprüften Pigmente ergibt sich mit diesen beiden Strukturtypen eine deutliche Erhöhung des Glanzes im Vergleich zur Referenz. Der Einsatz von Strukturtyp 1 führt tendenziell ebenfalls zu einer deutlichen Verbesserung des Glanzes, überzeugt jedoch insbesondere im Fall der Stabilisierung von P.R. 170 und P.B. 15:4 nicht umfassend.

Dieser Ergebnistrend lässt sich auch zusätzlich durch die Beurteilung der Transparenz der pigmentierten Beschichtungssysteme stützen. So erzielten die Strukturtypen 2 und 3 beispielsweise im 2K-Polyurethan-System, pigmentiert mit dem jeweiligen Pigmentkonzentrat auf Basis P.G. 7, eine hervorragende Transparenz in Kombination mit einem blautichigen grünen Farbort (Abb. 5), was einen weiteren Indikator für eine sehr effektive Pigmentstabilisierung darstellt. In diesem Fall reicht Strukturtyp 1 mit einem gelbstichigeren grünen Farbort nicht an die guten Ergebnisse der anderen beiden Dispergieradditive heran.

Die am Beispiel des 2K-Polyurethan-Systems dargestellten Ergebnisse lassen sich auch im geprüften 2K-Epoxid-System und im säurekatalysierten Einbrennsystem bestätigen, sodass sie als weitestgehend repräsentativ für das Leistungsprofil der drei unterschiedlichen Strukturtypen angesehen werden können.

Lagerstabilität je nach Strukturtyp unterschiedlich

Bezüglich des Einflusses der drei Strukturtypen auf die Lagerstabilität der Epoxid-Stammkomponente ergibt sich nach Abb. 6 ein noch deutlicheres Bild. Bereits nach wenigen Tagen führt das Additiv gemäß Strukturtyp 1 mit seinen frei zugänglichen aminischen Haftgruppen zu einem drastischen Anstieg der Auslaufzeit der

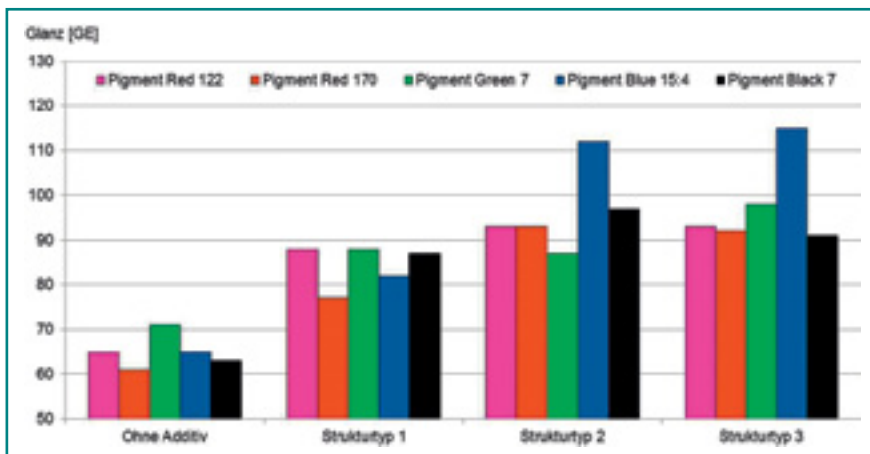


Abb. 4: Einfluss der Strukturtypen auf den Glanz des pigmentierten 2K-Polyurethan-Systems (OH-funktionelles Acrylat/rein aliphatisches Polyisocyanat)



Abb. 5: Einfluss der Strukturtypen auf die Transparenz des pigmentierten 2K-Polyurethan-Systems (OH-funktionelles Acrylat/rein aliphatisches Polyisocyanat) am Beispiel von P.G. 7

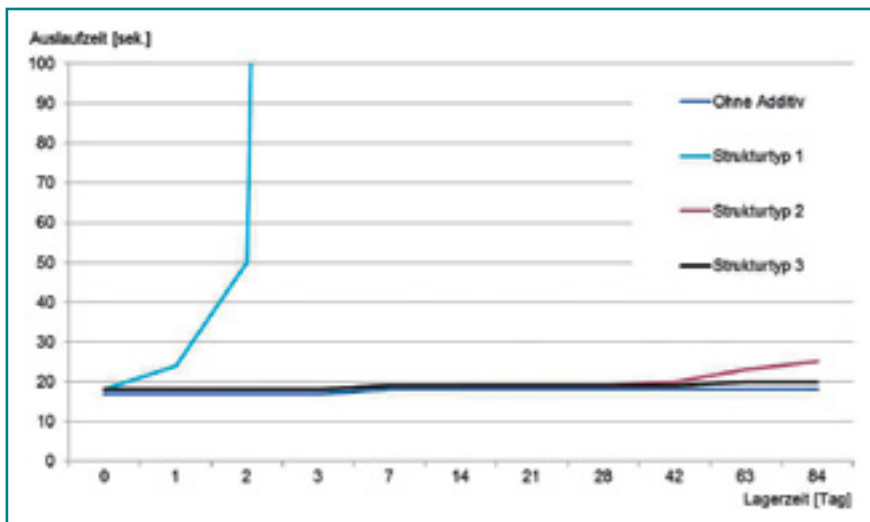


Abb. 6: Einfluss der Strukturtypen auf die Lagerstabilität der Epoxid-Stammkomponente

Beständigkeit durch Wechsel

...



Dipl.-Ing. (FH) Chemie
Harald Gebbeken
Leitung
Anwendungstechnik
Lackrohstoffe und
Textilbeschichtungen
CSC JÄKLECHEMIE

Europäische Alkyde und hydroxifunktionelle Acrylatharze in gewohnter Qualität!

Bayer Leverkusen nimmt, zugunsten hochinnovativer Neuentwicklungen, Alkyde und hydroxifunktionelle Acrylatharze wie Desmophen® A aus der eigenen Produktion.

CSTICO® [tses:tiko], ein Warenzeichen traditionsreicher europäischer Lackrohstoffdistributoren, hat diesen Staffelstab übernommen und wird diese Produkte bei renommierten Herstellern in Europa produzieren lassen.

So gewähren wir gemeinsam und international unseren Kunden Beständigkeit der Funktionalität unter einer neuen Marke – CSTICO®!

CSTICO® – eine Marke von
CSC JÄKLECHEMIE GmbH & Co. KG
Matthiasstraße 10–12, 90431 Nürnberg
Tel: +49 (0) 911 326 46-0
Fax: +49 (0) 911 326 46-160

www.csc-jaekle.de



Epoxid-Stammkomponente, final resultierend in einer Gelierung des Systems.

Strukturtyp 2 mit seinen sterisch abgeschirmten aminischen Haftgruppen zeigt über einen mittleren Zeitraum keinen Einfluss auf die Lagerstabilität der Epoxid-Stammkomponente. Nach einer Lagerzeit von sechs Wochen lässt sich jedoch ein beginnender Anstieg der Viskosität feststellen.

Lediglich Strukturtyp 3 mit seinem eingekapselten Kern weist über die gesamte Lagerzeit von zwölf Wochen keinen Viskositätsanstieg auf und liefert die gleiche Lagerstabilität wie das unadditivierte System.

Topfzeit indiziert Wechselwirkungen

Für den Einfluss der Strukturtypen auf die Topfzeit des 2K-Polyurethan-Systems (Zeitspanne bis zur Verdopplung der Ausgangsviskosität nach Mischung der zwei Komponenten) ergibt sich ein differen-

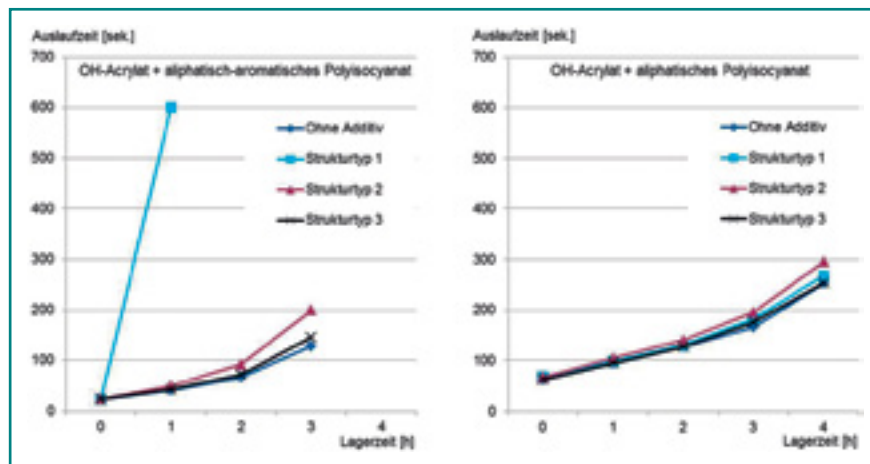


Abb. 7: Einfluss der Strukturtypen auf die Topfzeit des 2K-Polyurethan-Systems

zierteres Bild in Abhängigkeit des verwendeten Härters. So verkürzt gemäß Abb. 7 keiner der verwendeten Strukturtypen die Topfzeit für den Einsatz des rein aliphatischen Polyisocyanats.

Im Fall des reaktiveren aliphatisch-aromatischen Härters hingegen zeigt Strukturtyp 1 eine deutliche und Strukturtyp 2 eine zumindest geringe Verkürzung der Topfzeit. Strukturtyp 3 verkürzt diese, vergleichbar zum unadditivierten System, nicht. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich auf die exponierten aminischen Funktionalitäten im Strukturtyp 1 zurückführen, welche die Urethanbildung zwischen Polyolkomponente und dem Polyisocyanat katalysieren und dadurch die Topfzeit verkürzen.

Mechanische Eigenschaften ausgependelt

Auch für die mechanischen Prüfungen am säurekatalysierten Einbrennsystem lassen sich die Ergebnisse hinsichtlich des unterschiedlichen Einflusses der verschiedenen Strukturtypen auf die Systemeigenschaften bestätigen (Abb. 8).

Strukturtyp 2 und 3 weisen eine vergleichbare Dämpfung der Pendelschwingung zur Referenz (unadditiviertes System) auf. Für Strukturtyp 1 lässt sich aufgrund der deutlich veränderten Ergebnisse innerhalb der Prüfung der mechanischen Eigenschaften indirekt auf eine unvollständige Aushärtung des Systems schließen, was sich im Abfangen des Säurekatalysators durch die frei zugänglichen aminischen Funktionalitäten im Strukturtyp 1 begründet.

Die Wirkung von hochverzweigten Kern-Schale-Strukturen

Die selektive Wechselwirkung des aminischen pigmentaffinen Kerns des Strukturtyps 3, gekennzeichnet durch eine effektive Adsorption auf verschiedenen Pigmentoberflächen und gleichzeitig minimierte Wechselwirkungen mit reaktiven Beschichtungssystemen, ist begründet in der hochverzweigten Kern-Schale-Struk-



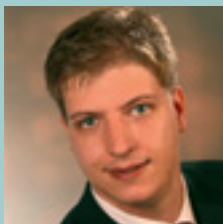
• **Astrid Rudolfi**

Jahrgang 1973, machte von 1990 bis 1994 eine Ausbildung zur Lacklaborantin, gefolgt von Positionen im Technischen Service unterschiedlicher Lack- und Lackrohstoffhersteller. Im Jahr 2005 wechselte sie zur Byk-Chemie, wo auch die nachfolgenden Kollegen arbeiten, in die forschungsnahe Anwendungstechnik für Lackadditive. Seit 2010 ist sie im Produktgruppenmanagement Netz- und Dispergieradditive tätig.



• **Marcel Krohnen**

Jahrgang 1984, studierte von 2003 bis 2008 „Kooperatives Chemieingenieurwesen“ mit Schwerpunkt Lackingenieurwesen an der Hochschule Niederrhein und ist seit 2007 für das Unternehmen tätig. Nach Positionen im Technischen Service für Lackadditive und Additive für Inkjet-Anwendungen leitet er seit 2011 das Labor im Produktgruppenmanagement Netz- und Dispergieradditive.



• **Dr. Frederik Piestert**

Jahrgang 1979, studierte Chemie an der Universität Heidelberg und promovierte 2005 an der Universität Bonn. Seitdem ist er in Wesel im Bereich Forschung & Entwicklung tätig und beschäftigt sich als Leiter eines Syntheselabors mit der Entwicklung neuer Netz- und Dispergieradditive.



• **Dr. Stefan Mößmer**

Jahrgang 1968, studierte Chemie an der Universität Ulm und promovierte im Jahr 1999. Nach seinem Eintritt in das Unternehmen im Jahr 2000 und verschiedenen Positionen im Bereich Forschung & Entwicklung wechselte er 2006 in den Bereich Marketing & Sales und übernahm die Leitung der Produktgruppe Netz- und Dispergieradditive. Seit 2010 zeichnet er für den Bereich Produktgruppenmanagement verantwortlich.

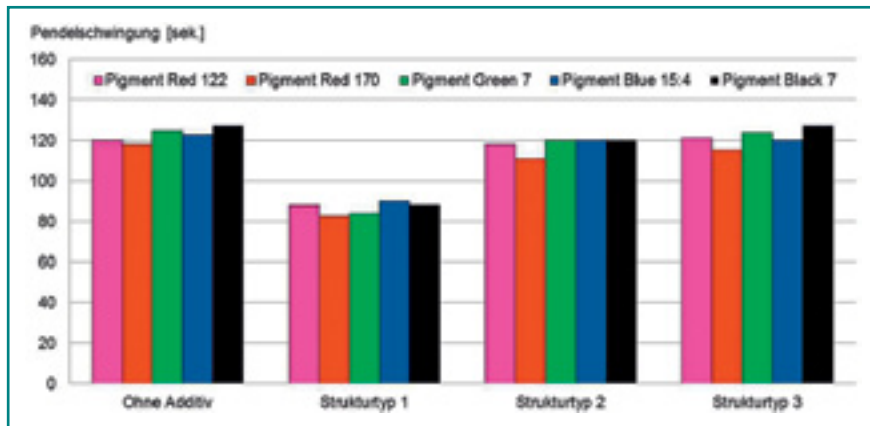


Abb. 8: Einfluss der Strukturtypen auf die Pendeldämpfung des säurekatalysierten Einbrennsystems

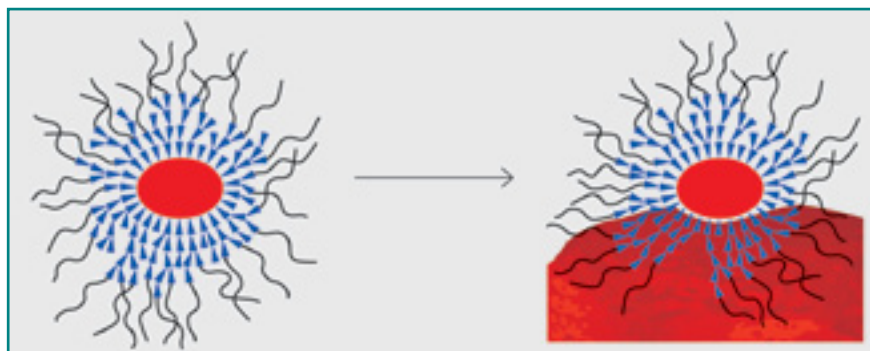


Abb. 9: Schematische Wirkungsweise der hochverzweigten Kern-Schale-Strukturen

tur. Durch die innerhalb der Pigmentdispergierung herrschenden mechanischen Scherkräfte wird die flexible Polymerhülle des Dispergieradditivs verformt, was den aminischen pigmentaffinen Kern temporär zugänglich macht und die Adsorption zur Pigmentoberfläche ermöglicht. Nach abgeschlossener Pigmentdispergierung nimmt die polymere Schale wieder den ursprünglichen Zustand ein, was zu einem erneuten

Abschirmen des während des Dispergiervorgangs noch zugänglichen aminischen Kerns gegen die umliegende flüssige Matrix führt (Abb. 9). Unerwünschte Wechselwirkungen werden somit verhindert.

Fazit

Effektive Pigmentstabilisierung in lösemittelhaltigen und lösemittelfreien reaktiven Beschichtungssystemen stellt eine große Herausforderung an die verwendeten Dispergieradditive dar.

Die zur dauerhaften Adsorption auf Pigmentoberflächen notwendigen aminischen pigmentaffinen Gruppen können zu unerwünschten Wechselwirkungen mit diesen reaktiven Systemen führen. Neuartige Dispergieradditive auf Basis hochverzweigter Kern-Schale-Strukturen weisen eine höchst effektive Stabilisierung verschiedener Pigmenttypen auf, ohne dabei zu den beschriebenen unerwünschten Wechselwirkungen mit reaktiven Beschichtungssystemen zu führen, was sie überlegen gegenüber etablierten linearen Copolymeren mit frei zugänglichen aminischen Haftgruppen sowie Polymeren mit sterisch gehinderten aminischen Haftgruppen macht.

► Literatur

- [1] Brock, Th.; Grotklaes, M.; Mischke, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, 2. Auflage, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1998, S. 16
- [2] Brock, Th.; Grotklaes, M.; Mischke, P.: Lehrbuch der Lacktechnologie, 2. Auflage, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1998, S. 71
- [3] Bielemann, J.: Lackadditive, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1998, S. 87

Und nun sind Sie gefragt:
 Bewerten Sie diesen Beitrag für den
FARBE UND LACK Preis 2013
www.farbeundlack.de/bewertung