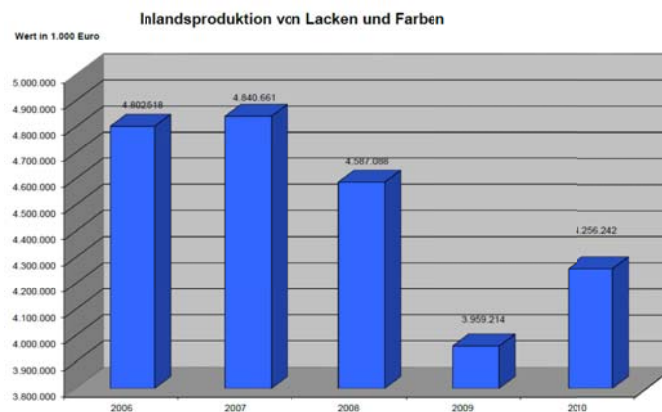


Silanselbstvernetzung in Acrylat-Lacken

1 Einleitung

Die Farben- und Lackindustrie erwirtschaftet nach Angaben des Verbands der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. (VdL) mit einer Inlandsproduktion von rund 2 Mto/a einen Wert von ungefähr 4.3 Mia€/a (2010) und gehört damit zu den großen Industriezweigen Deutschlands. Die Branche wuchs seit den Neunziger Jahren stetig, erlitt aber 2009 einen Einbruch, der jetzt überwunden scheint (Abb. 1.1a). Der Exportanteil liegt ungefähr bei einem Drittel und übertrifft den Import um das Doppelte (Abb. 1.1b). Das Produktportfolio umfasst Innenwand- und Fassadenfarben, Industrie-, Autoserien- und Holzlacke sowie Korrosionsschutzmittel (Abb. 1.2). Neben einigen Großfirmen wie dem Marktführer BASF gehören zur Lackbranche über 200 mittelständische Betriebe mit einem durchschnittlichen Umsatz von 20 M€/a und 50-100 Mitarbeitern.

a



b

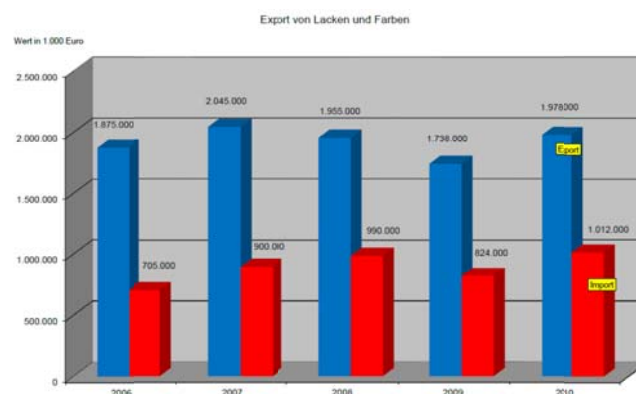


Abb.1.1. Markt für Lacke¹: (a) Produktion in Deutschland, (b) Ex- und Import

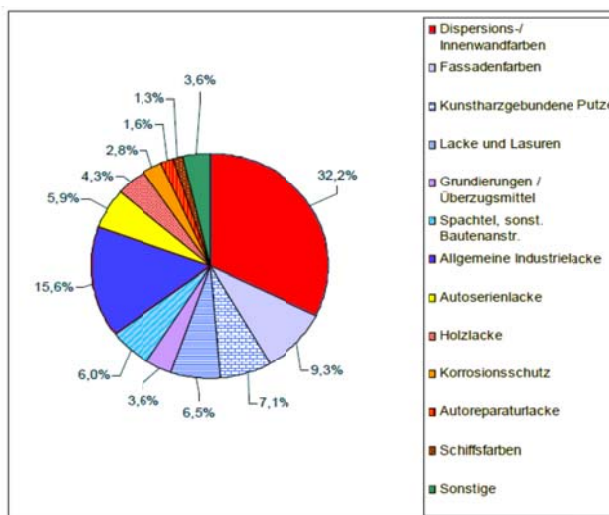


Abb. 1.2.
Branchen der
Lacke und Farben¹

Vor ungefähr zehn Jahren zwang die EU-Richtlinie Council Directive 1999/13/EC on the Limitation of Emissions of Volatile Organic Compounds due to the Use of Organic Solvents in Certain Activities and Installations die gesamte Lackbranche zur Reduzierung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC). Dies erforderte erhebliche Umstellungen der Lackformulierungen und Verfahren. Die EU-Richtlinie wurde 2004 durch die Chemikalienrechtliche Verordnung zur Begrenzung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) durch Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke und die 31. Bundes-Immissionschutzverordnung, die sogenannte Lösemittelverordnung, in nationales Recht übernommen. Lösemittellacke wie zum Beispiel die große Klasse der Alkydlacke müssen deshalb allmählich substituiert werden und werden in den kommenden Jahren zunehmend vom Markt verschwinden. Erwünscht sind high-solid-Lacke mit wenig Lösemittel sowie lösemittelfreie Pulverlacke oder Wasserlacke. Das Marktsegment dieser umweltfreundlichen Lacke nimmt stetig zu. Die Großindustrie hat sich in den letzten Jahren schon weitgehend mit aufwändigen Umbaumaßnahmen der Produktions- und Verarbeitungsanlagen auf diese Lacke umgestellt. Dem Mittelstand bereitet die teure Umstellung aber große Schwierigkeiten, weshalb ihm vom Gesetzgeber längere Fristen eingeräumt wurden. Diese enden jedoch 2013, so dass dringender Entwicklungsbedarf besteht. Den KMU müssen neue, den angestammten Lösemittellacken ebenbürtige Produkte verfügbar gemacht werden. Zu dieser Entwicklung sollte dieses Projekt einen Beitrag leisten.

Die mittelständischen Betriebe wechseln zur Zeit vorrangig zu wasserbasierten Dispersionslacken, insbesondere zu Latexlacken auf der Basis von Polyacrylaten. Diese Latices werden vielseitig eingesetzt, nicht nur in der Lack-, sondern auch in der Bau-, Klebstoff-, Textil-, Leder- und Papierindustrie. Ihre Herstellung und Anwendung sind KMU-freundlich, weil beide mit relativ geringem Aufwand verbunden sind.

Die wässrigen Latices bestehen aus submikroskopischen Polymerperlen und aus Polymerisationsadditiven wie Emulgatoren und Initiatoren sowie Lackadditiven wie Verdickern, Entschäumern und Verlaufsmitteln. Diese Additive können nichtflüchtig und nichtmigrierend gestaltet werden, so dass die Lacksysteme die ökologischen Auflagen erfüllen können. Probleme bestehen aber noch bei der Vernetzung. Latexlacke müssen vernetzt werden, um ausreichend hart und fest zu werden. Die Vernetzung kann bei hohen Temperaturen mit UV-Licht herbeigeführt werden, zum Beispiel bei Autoserienlacken. Bei den besonders KMU-relevanten Holz- und Bautenlacken und im do-it-yourself-Bereich muss sie aber bei Raumtemperatur ablaufen. Dafür wurde bisher noch kein rundum zufriedenstellendes Vernetzersystem gefunden. Mit dieser Problematik befasst sich dieser Bericht.

Die Latices werden durch Emulsionspolymerisation in wässrigen Tensidlösungen hergestellt (Kap. 3). Im folgenden wird ihre Verfilmung und die Vernetzung im Film diskutiert. Besondere Vernetzer sind vonnöten, die im wässrigen Latex noch nicht reagieren, dann aber im Lackfilm aktiv werden.

Der Ablauf der Verfilmung von Latices ist in Abb. 1.4 skizziert. Beim Verfilmen wird die wässrige Dispersion des Latex getrocknet, so dass die Polymerperlen in direkten Kontakt kommen. Damit ein homogener Film entsteht, müssen die Kugelperlen so weich sein, dass sie sich deformieren und lückenlos aneinander schmiegen können. Durch Interdiffusion dringen sie dann ineinander, so dass die Grenzflächen zwischen ihnen verschwinden: Der Lackfilm wird dadurch transparent. Die Latexperlen wahren aber auch im Film noch ihre Identität, wie die Aufnahmen der Rasterkraft- (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Abb. 1.4 beweisen.

Harte und feste Lackfilme entstehen nur, wenn die weichen Polymerperlen vernetzt werden. Die Perlen können schon bei Herstellung durch Emulsionspolymerisation intern vernetzt werden (Abb. 1.5a). Sie müssen darüber hinaus aber im Film auch noch interpartikulär miteinander vernetzt werden (Abb. 1.5b). Die Vernetzung soll erst beim Verfilmen einsetzen, nicht schon vorher im Latex. Diese Bedingung bereitet bei Lacksystemen, die bei Raumtemperatur verwendet werden sollen, auch heute noch Schwierigkeiten.

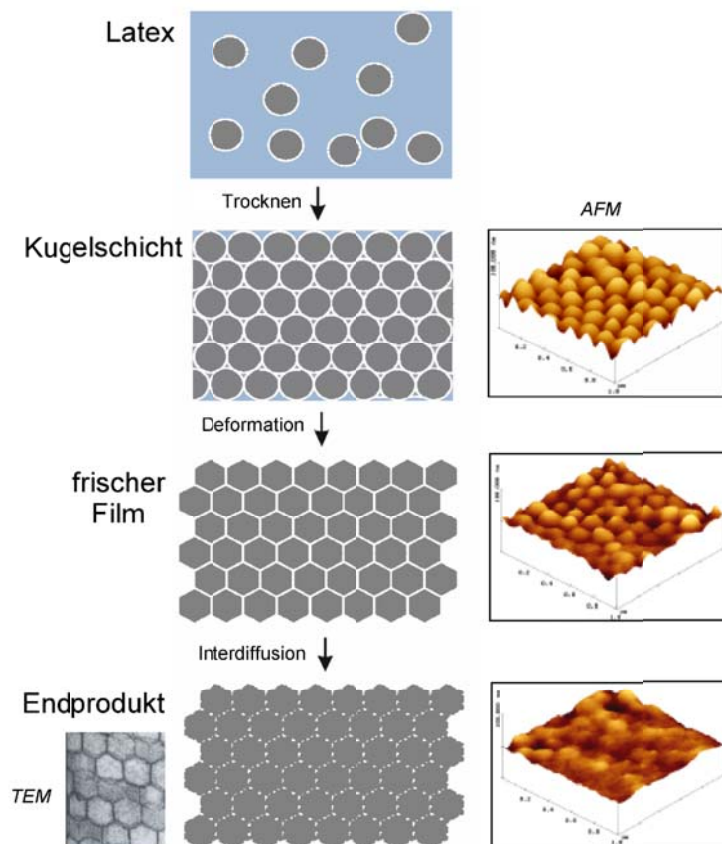


Abb. 1.4.
Verfilmen eines Latex:
Die Polymerperlen kommen in Kontakt, deformieren sich und koaleszieren per Interdiffusion, so dass das Endprodukt optisch homogen wird¹⁸

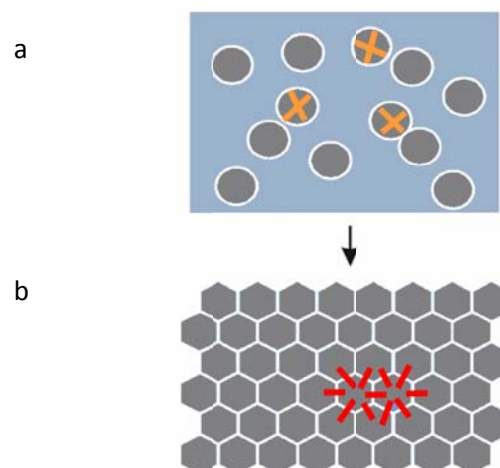
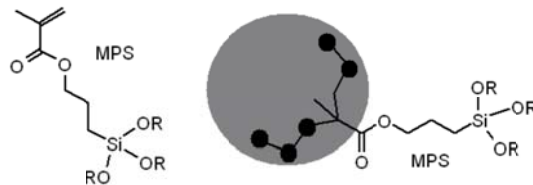


Abb. 1.5.
Vernetzung:
(a) interne (orange),
(b) interpartikuläre (rot)
Vernetzungsbrücken

2 Ergebnisse

Viele gängige Vernetzersysteme sind leider giftig oder zumindest bedenklich. Als neue Vernetzer bieten sich ungiftige Organosilane wie das Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS) in Abb. 2.1 an, die in die Schale der Polymerperlen eingebaut werden können. MPS wird durch Copolymerisation in die Polyacrylatketten der Perlen eingebaut.

Abb. 2.1.
Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS)
auf einer Acrylatperle



Die Esterfunktionen SiOMe reagieren schlussendlich nach Abb.2.2a zu einem SiOSi-Netzwerk. Dabei werden erst zu den Säurefunktion SiOH hydrolysiert, die dann zu SiOSi-Netzbrücken kondensieren (Abb. 2.2b). Beide Reaktionen sind sauer und basisch katalysiert und im Neutralen langsam.

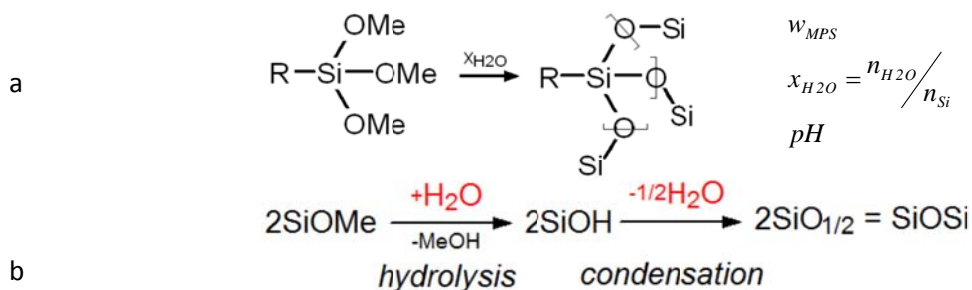


Abb. 2.2. Reaktionen der Organosilane: (a) brutto, (b) Einzelstufen

In Abb. 2.3 ist der Ablauf im Latex und im Film detaillierter dargestellt. Die Hydrolyse springt im Latex an. Sie kann schon im Latex in intrapartikulärer Kondensation auf den Perlenoberflächen münden oder erst im Film in interpartikulärer Kondensation. Gewünscht ist nur die vernetzende Kondensation im Film.

Diese Situation wurde schon in dem IGF-Vorläufer dieses Projekts *Selbstvernetzende wasserbasierte Lacke aus Acrylatdispersionen (No 14795 N)* analysiert, allerdings auf noch unzulänglicher analytischer Basis. Damals gelang es noch nicht, die Reaktionsraten der Hydrolyse und Kondensation zu trennen. Die Trennung wird in diesem Bericht beschrieben. Dabei wird sich herausstellen, dass die in Abb. 2.4 formulierte Idealsituation annähernd erreicht wurde: Die Hydrolyse läuft im Latex schnell ab, so dass die Perlen in SiOH-besetzter Form verfilmt werden. Im Film geht dann die vernetzende Kondensation vorstatten.

Diese silanmodifizierten Acrylatlacke wurden von den Firmen des projektbegleitenden Ausschusses als allgemein für Anwendungen in den schon genannten Branchen der Lack-, Bau-, Klebstoff-, Textil-, Leder- und Papierindustrie einsetzbar eingeschätzt. Vor allem werden von ihnen wegen der reaktiven SiOH-Funktionen verbesserte Haftfähigkeit auf Glas, Metall, Holz und anderen Lacken erwartet und wegen des SiOSi-Netzwerks bessere Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit. Sie bieten sich vor allem als Korrosionsschutzlacke an.

Das Organosilan MPS verteuert die Latices kaum. Es wird im großen Maßstab zur Haftvermittlung in faserverstärkten Harzen benutzt und ist entsprechend preiswert. Studien zur Toxizität bestätigen MPS prinzipiell die gleichen Eigenschaften wie anderen nichtflüchtigen Methacrylaten. Mit der Trimethoxysilangruppe sind keine besonderen Risiken verbunden. Für MPS-modifizierte Latices gilt somit die gleiche Einstufung wie für unmodifizierte Acrylatlatices. Die silanmodifizierten Lacke sind entsprechend zukunftsfähig.

Abb. 2.3.
Hydrolyse und
Kondensation
von SiOMe-Funktionen
im Latex und im Film:
intra- und interpartikuläre
Kondensation

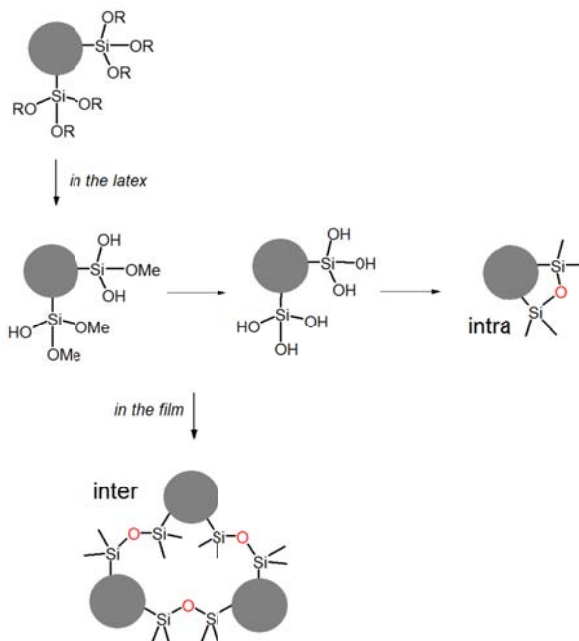
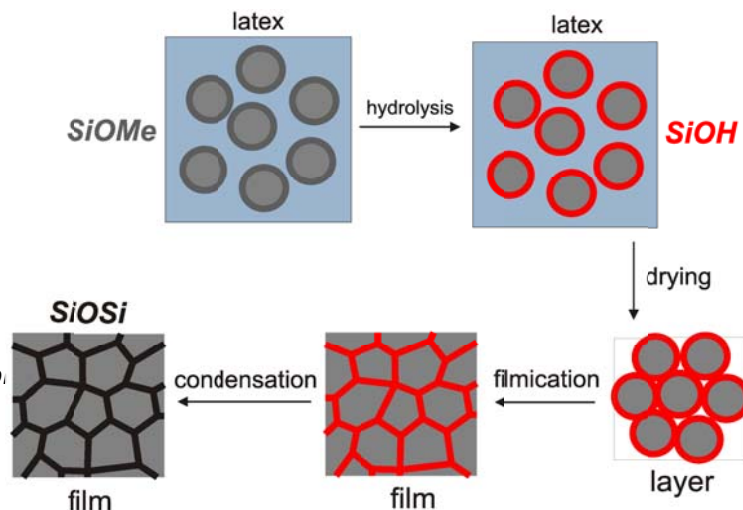


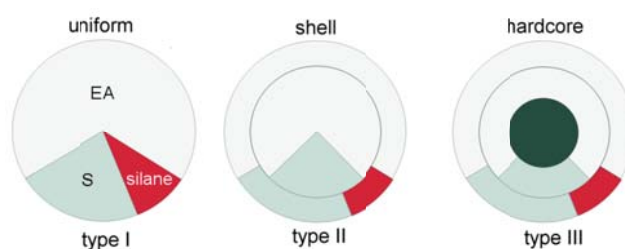
Abb. 2.4.
Stadien des
Gesamtablaufs
vom Latex bis
zum Film:
Übergang von den
SiOMe-Ester- (grau)
zu den SiOH-
Säurefunktionen (rot)
im Latex und Übergang von
zu den SiOSi-Brücken
(schwarz) im Film



Die Polymerperlen dieses Berichts wurden durch Emulsionspolymerisation in einer Standardgröße von 80-120 nm Durchmesser aufgebaut, meistens aus Ethylacrylat (EA) und Styrol (S) im Verhältnis 75:25, und aus einem Organosilan, meistens MPS (Abb. 1.6), dessen Gehalt im fast gesamten Bereich von $1 < x_{\text{silan}} < 90$ Gew% variiert wurde, vorrangig aber im Bereich von $5 < x_{\text{silan}} < 40$ Gew%. Die Verteilung dieses Reaktivmonomers wurde durch das Polymerisationsverfahren gesteuert. Die drei prinzipielle Architekturen der Latexperlen sind in Abb. 2.5 dargestellt. Der Typ I, der nur als Referenz diente, wurde einstufig, der Typ II zweistufig und der Typ III dreistufig synthetisiert.

Nomenklatur: Zu ihrer Beschreibung werden die Perlen schematisch Symbolen wie in Abb. 2.5 gekennzeichnet.

Abb 2.5.
Architektur der Polymerperlen



Latexperlen verschiedener Architekturen mit unterschiedlichem Gehalt der Silangruppen wurden mit Verfahren der Emulsionspolymerisation synthetisiert. Die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation gemäß Abb. 2.2 wurde in Modellstudien vermessen. In Abb. 2.6 werden Gelchromatogramme und die Umsatzkurven des Silanols MPS und seiner oligomeren Kondensationsprodukte gezeigt. Auch mit ^1H - und ^{29}Si -NMR-Messungen konnte der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Die Produkte wurden mit MALDI-Spektrometrie identifiziert. Dabei stellte sich heraus, dass die Kondensation vorrangig zu molekularen Ringen der Art in Abb. 2.7 führte.

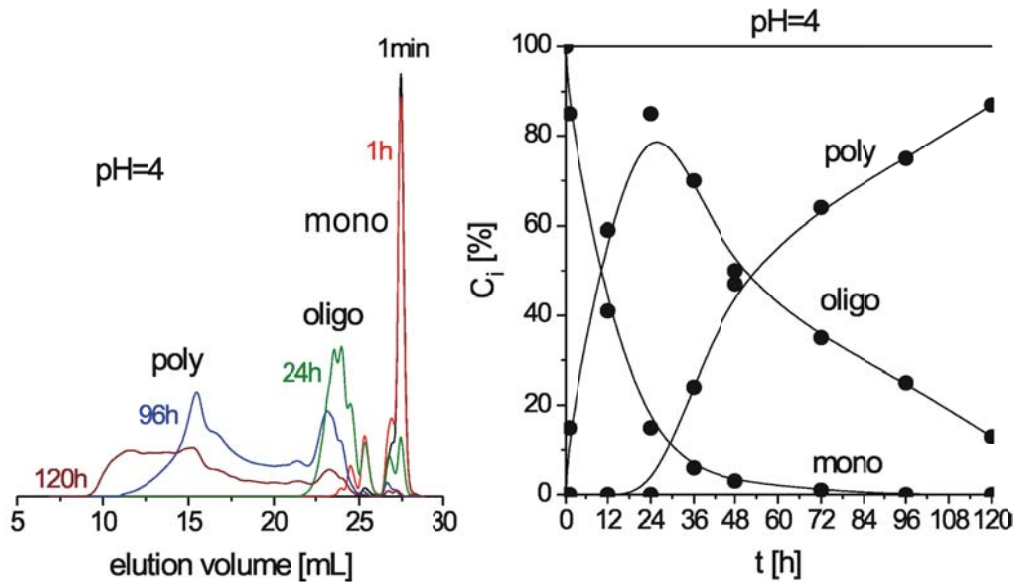


Abb. 2.6. Gelchromatogramme der Reaktionen in Abb. 2.2 und Umsatzkurven

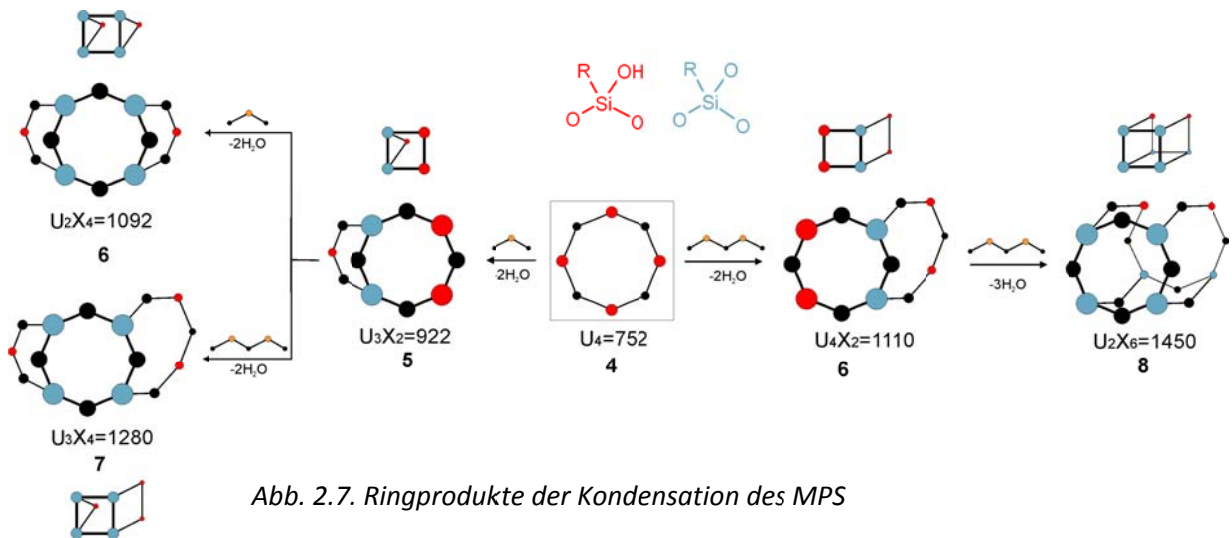


Abb. 2.7. Ringprodukte der Kondensation des MPS

Aus den Latices ließen sich wunschgemäß glasklare Lackfilme herstellen (Abb. 2.8a). Die Elektronenmikroskopie enthüllte, dass diese auf der Nanoskala eine ausgeprägte Struktur versinterter Latexperlen aufwiesen. In Abb. 2.8b heben sich die MPS-besetzten Schalen der Perlen deutlich ab. Sie bauen im Lack ein aufhärtendes Netzwerk auf. Der Mechanismus der Verfilmung der Perlen und ihrer Koaleszenz ist in Abb. 2.9 dargestellt. Bei optimaler Formulierung reichte ein erstaunlich geringer Anteil an MPS-Gruppen in den Latexperlen für zufriedenstellend harte und feste Lackfilme aus, wie die Zugdehnungskurven in Abb. 2.10 beweisen. Auch Messungen der Pendelhärte und die Analyse von Kratzspuren bestätigten diesen Befund. Damit war das Ziel des Projekts erreicht.

Abb. 2.8.
Lackfilm:
(a) Foto,
(b) Elektronenmikroskopie

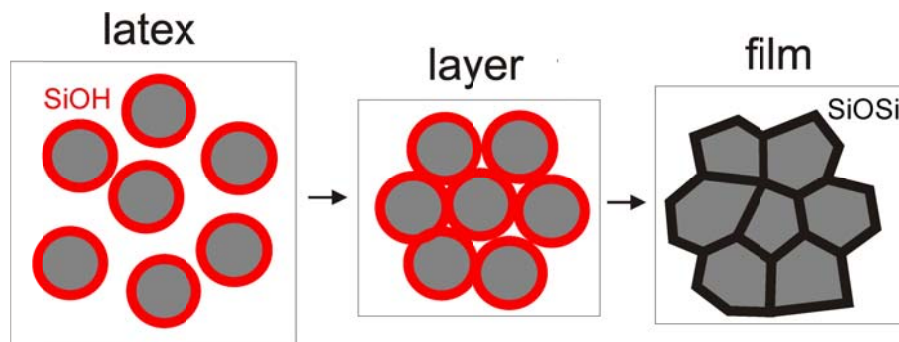


Abb. 2.9. Kernschale-Latexperlen im Latex, im Niederschlag und im kompakten Lackfilm:
Silanolfunktionen (rot) in der Perlenschale kondensieren zu SiOSi-Brücken

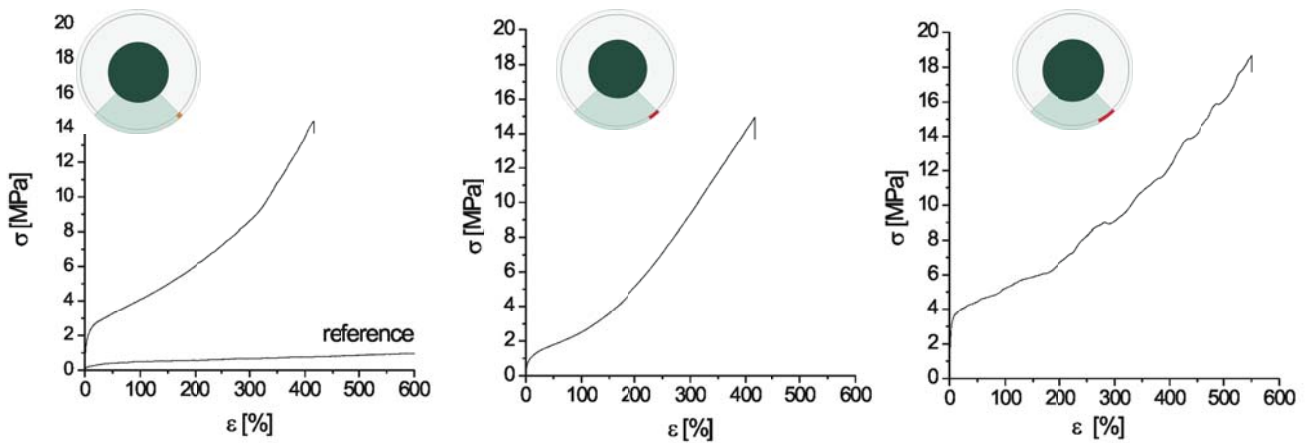


Abb. 2.10. Zugdehnungskurven von Lackfilmen aus Latexperlen mit wenig MPS-Gehalt (rot)

Zusammenfassung

In diesem Projekt gelang es, moderne, wässrige Lacke auf Latexbasis zu entwickeln, die mit einem unbedenklichen Vernetzersystem aus Organosilanen aufgehärtet werden. Das Silan reagiert durch Hydrolyse und Kondensation in einer Weise, die in der Natur ständig vorkommt. Das Problem, dass die Kondensation schon im Latex ablaufen kann und deshalb im Lack selbst nicht mehr wirksam wird, konnte überwunden werden. Die Kondensation sprang tatsächlich erst beim Verfilmen des Lackes an, so dass dieser wunschgemäß anfangs weich auf Substrate aufzog und dann erst auf ihnen aufhärtete. Damit war das Ziel des Projekts erreicht.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 16345 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Schloßgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

„Silanselbstvernetzung von Acrylat-Lacken“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Kontakt

PD Dr. Goetz P. Hellmann
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
Bereich Kunststoffe
(ehemals Deutsches Kunststoff-Institut, DKI)
Schloßgartenstr. 6
64289 Darmstadt
Tel.: 06151/705-8687
goetz.hellmann@lbf.fraunhofer.de