

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Kratzfeste Holz- und Kunststoffbeschichtungen auf der Basis von***

***silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen***

der Forschungsstelle(n)

1: Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

2: Institut für Lacke und Farben e.V. (iLF)

3: Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH (IHD)

4: Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Das IGF-Vorhaben 443 ZBG der Forschungsvereinigung Kunststoffe wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Darmstadt, 24.04.2015

Ort, Datum

Dr. Roland Klein

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

A handwritten signature in blue ink that reads 'Roland Klein'.

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Kratzfeste Holz- und Kunststoffbeschichtungen auf der Basis von***

***silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen***

der Forschungsstelle(n)

1: Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

2: Institut für Lacke und Farben e.V. (iLF)

3: Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH (IHD)

4: Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Das IGF-Vorhaben 443 ZBG der Forschungsvereinigung Kunststoffe wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Lehmann', written over a horizontal line.

Magdeburg, 24.04.2015

Ort, Datum

Dr. Heinz Lehmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

**Institut  
für Lacke u. Farben e.V.  
Fichterstr. 29  
39112 Magdeburg**

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Kratzfeste Holz- und Kunststoffbeschichtungen auf der Basis von  
silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen***

der Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1: Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Forschungsstelle 2: Institut für Lacke und Farben e.V. (iLF)

hier Forschungsstelle 3: Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH (IHD)

Das IGF-Vorhaben IGF-FV 443 ZBG/2 der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft  
Kunststoffe e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Dresden, 15.04.2015

Ort, Datum

für F.-st. 3: Dr.-Ing. Rico Emmeler

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

INSTITUT FÜR HOLZ-  
TECHNOLOGIE DRESDEN  
gemeinnützige GmbH



Zellescher Weg 24 · 01217 Dresden

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Kratzfeste Holz- und Kunststoffbeschichtungen auf der Basis von  
silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen***

der Forschungsstelle(n)

1: Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

2: Institut für Lacke und Farben e.V. (iLF)

3: Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH (IHD)

4: Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Das IGF-Vorhaben 443 ZBG der Forschungsvereinigung Kunststoffe wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. Lehmann', is written over a horizontal line.

Magdeburg, 24.04.2015

Ort, Datum

Dr. Heinz Lehmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Institut für Lacke und Farben  
Magdeburg gGmbH  
Fichtestraße 29  
39112 Magdeburg

## **Danksagung**

Das IGF-Vorhaben (443 ZBG) der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) zum Thema

„Kratzfeste Holz- und Kunststoffbeschichtungen auf der Basis von silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen“

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

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. und dem Trägerverein Institut für Holztechnologie Dresden e.V. sei gedankt.

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

## Zusammenfassung

Im Rahmen des durchgeführten Projektes sollte ein neuartiges Konzept zur Herstellung wasserbasierter, Nanopartikel (nP)-haltiger Bindemittel erprobt werden. Dieses beinhaltete die Herstellung von Polyurethandispersionen mit kovalent gebundenen Silica-Nanopartikeln (Fst. 1). Die entwickelten Bindemittel sollten versuchsweise sowohl rein physikalisch trocknend als auch UV-härtend als auch zweikomponentig (Polyisocyanat-) vernetzend hergestellt werden.

Nach der Einarbeitung der Versuchsbindemittel in modellhafte Lackformulierungen (Fst. 2/4) sollten sie auf Holz (Fst.3) und auf Kunststoffsubstraten (Fst. 2/4) erprobt werden.

Zu Vergleichszwecken waren analog synthetisierte, nP-freie Polyurethandispersionen sowie kommerziell verfügbare Lackmaterialien zu bewerten.

Nach zahlreichen Optimierungsschritten gelang für alle drei Lackkategorien die Synthese von Polyurethandispersionen in denen diskrete Nanopartikel nachgewiesen werden konnten. Die hiermit hergestellten Filme wiesen keine Trübung auf.

Mit den entsprechenden Syntheseprodukten wurden Beschichtungsstoffe hergestellt. Auf den damit beschichteten Holzoberflächen erschienen zwar einige Eigenschaften (Haftung, optische Anmutung) etwas verbessert; die von den neuentwickelten Materialien erwartete, gesteigerte Kratzfestigkeit konnte auf Holz indessen nicht nachgewiesen werden.

Auf transparentem Kunststoff und auf Glas konnte dagegen mittels Transmissions-Haze und Clarity eine verbesserte Mikrokratzbeständigkeit aller Nanopartikel-haltigen Systeme belegt werden.

Grundsätzlich war die Härte der verwendeten Basismaterialien (ohne nP) noch zu gering. Dies könnte die Ursache dafür sein, dass die positive Wirkung der kovalent gebundenen Nanopartikel bisher nur ansatzweise und auch nur auf Kunststoff deutlich wurde. Einige weitere Eigenschaften wie Abriebbeständigkeit, chemische Beständigkeit oder UV- (Wetter-) Stabilität erscheinen ebenfalls noch verbesserungsbedürftig.

Insgesamt kann damit das Fazit gezogen werden, dass die Machbarkeit des Konzeptes im Rahmen dieses vorwettbewerblichen Projektes nachgewiesen wurde, dass die Entwicklung von praxistauglichen Materialien auf dieser Basis aber noch weitere Arbeiten erforderlich machen wird. Hierbei ist eine Veränderung der Polymer-Backbone in Richtung größerer Härten das erste Etappenziel. Eine Umstellung des Herstellungsverfahrens dahingehend, Dispersionen mit höherem Feststoffanteil zu erzeugen, ist ebenfalls anzustreben. Im Rahmen des projektbezogenen Zeitrahmens konnten diese Aufgaben nicht in Angriff genommen werden und waren auch nicht das primäre Ziel des Vorhabens. Es erscheint aber lohnenswert, diese im Rahmen eines Folgeprojektes und auch über die im pbA vertretenen Unternehmen weiter zu verfolgen.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

# **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

## **Fst. 1 – Fraunhofer LBF**

Der wissenschaftliche Mitarbeiter war verantwortlich für die Durchführung der Arbeitspakete LBF 1-7. Er leitete den Laboranten und die Hilfskraft an und plante und organisierte die präparativen und analytischen Arbeiten. Er führte die Ergebnisse der Arbeiten zusammen, wertete sie aus und diskutierte sie mit den Projektpartnern.

In der Anfangsphase jedes Arbeitsschrittes führte er die experimentellen Arbeiten zur Entwicklung der Basisrezeptur, der Synthese und Charakterisierung der modifizierten Silikapartikel sowie der verschiedenen silikamodifizierten PU Dispersionen selbst durch. Nach der prinzipiellen Verfahrensentwicklung übergab er die sich wiederholenden Syntheseschritte an den Laboranten. Er sorgte dafür, dass die hergestellten Proben charakterisiert wurden, wofür weiteres wissenschaftliches Personal eingesetzt wurde. Der verantwortliche wissenschaftliche Mitarbeiter interpretierte die Ergebnisse und führte sie zur Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zusammen. Anhand der Resultate plante er die jeweils folgenden Arbeitsschritte. Darüber hinaus pflegte der wissenschaftliche Mitarbeiter die Kontakte zu den Projektpartnern und den Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses und anderen interessierten Firmen. Er bemusterte die Projektpartner und erstellte die erforderlichen Berichte, Präsentationen sowie Publikationen.

Der Laborant führte in Absprache mit dem wissenschaftlichen Mitarbeiter Routinearbeiten bei der Synthese der Polymere, Partikel und Dispersionen durch und unterstützte bei der Probenpräparation für die instrumentelle Analytik.

Die studentische Hilfskraft unterstützte den wissenschaftlichen Mitarbeiter und den Laboranten bei der Vorbereitung der Experimente. Neben der Mitarbeit an den Synthesen arbeitete die Hilfskraft vor allem bei den Morphologieuntersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie der Partikel und Lackfilme dem wissenschaftlichen Mitarbeiter zu. Diese Untersuchungen erforderten eine besonders zeitaufwändige Probenpräparation.

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen für die Erzielung der Projektergebnisse.

## **Fst. 2/4 – iLF Magdeburg**

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter planten die Arbeiten, gaben Rezeptierungsgrundsätze und Basisformulierungen vor und befassten sich mit unterschiedlichen, an den Probematerialien durchgeführten Prüfungen. Ferner waren sie für die Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse, die Bewertung der Untersuchungsmethoden und die Berichterstattung verantwortlich. Hierbei leitete der wissenschaftliche Mitarbeiter die Laboranten an und erteilte auch dem zweiten wissenschaftlichen Mitarbeiter allgemeine Arbeitsanweisungen.

Der erste wissenschaftliche Mitarbeiter führte die Ergebnisse der Arbeiten zusammen, wertete sie aus und diskutierte sie mit den Projektpartnern. Er pflegte die Kontakte zu

den Projektpartnern und leistete dort in diesem Zusammenhang bedarfsweise auch planerische Unterstützung, z.B. im Rahmen von Vorab-Diskussionen zu angestrebten Stoffeigenschaften und Synthesewegen.

Schließlich pflegte er auch die Kontakte zu den Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses und anderen interessierten Firmen. Er erstellte die erforderlichen Berichte, Präsentationen sowie Publikationen und führte die projektbezogene Literaturrecherche bis zum Projektende fort.

Der zweite wissenschaftliche Mitarbeiter war verantwortlich für die Detailplanung der Arbeiten, die Auswertung und gegenseitige Korrelation der Ergebnisse mit Schwerpunkt auf Prüfung und Bewertung der Beschichtungen/Oberflächen. Hierbei folgte er den grundsätzlichen Anweisungen des verantwortlichen wissenschaftlichen Mitarbeiters. Er leitete seinerseits die Laboranten an, nahm ihre Ergebnisse entgegen und diskutierte sie mit ihnen.

Schließlich pflegte er ebenfalls Kontakte zu den Projektpartnern und den Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses und anderen interessierten Firmen. Er wirkte unterstützend bei der Erstellung der erforderlichen Berichte, Präsentationen sowie Publikationen mit. Darüber hinaus überwachte er den Status der im Projekt angewandten Prüfnormen und passte die angewandten Prüfverfahren an.

Die Laboranten übernahmen in Absprache mit den beiden wissenschaftlichen Mitarbeitern sowie gemäß ihren Anweisungen die routinemäßige Durchführung der praktischen Arbeiten zu den Lackformulierungen und instrumentellen Messungen sowie den Beschichtungsprüfungen.

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen für die Erzielung der Projektergebnisse.

### **Fst. 3 – IHD Dresden**

Der wissenschaftliche Mitarbeiter war verantwortlich für die Durchführung der Arbeitspakete IHD 1-3. Er plante und organisierte die Auswahl und Beschaffung der zu beschichtenden Substrate und erarbeitete die Prüfmethodiken. Er führte die Ergebnisse der Arbeiten zusammen, wertete sie aus und diskutierte sie mit den Projektpartnern.

In der Anfangsphase des Arbeitsschrittes 1 führte er die experimentellen Arbeiten zur Entwicklung der Prüfmethoden selbst durch. Nach der prinzipiellen Methodenentwicklung übergab er die sich wiederholenden Arbeitsschritte an den wissenschaftlichen Angestellten und den Laboranten. Er sorgte dafür, dass die beschichteten Proben charakterisiert wurden und interpretierte die Ergebnisse. Anhand der Resultate plante er die jeweils folgenden Arbeitsschritte.

Schließlich pflegte der wissenschaftliche Mitarbeiter die Kontakte zu den Projektpartnern und den Unternehmen des projektbegleitenden Ausschusses und anderen interessierten Firmen und war für die Bemusterung der Projektpartner und Firmen mit beschichtetem Versuchsmaterial verantwortlich. Er erstellte die erforderlichen Berichte, Präsentationen sowie Publikationen.

Der Laborant applizierte in Absprache mit dem wissenschaftlichen Personal die Beschichtungsstoffe auf vorbereiteten Substraten. Er koordinierte die Vorbereitung der Prüfkörper für die vorgesehenen Prüfungen und übernahm die routinemäßige Durchführung der Prüfungen und Untersuchungen zur Charakterisierung der mit den PUD-Lacken beschichteten Oberflächen, insbesondere diejenigen zur Erfassung der Oberflächeneigenschaften (Mikrokratzenbeständigkeit, Haftfestigkeit und Kratzbeständigkeit) sowie der umweltrelevanten Eigenschaften (VOC-Emission).

Der Facharbeiter (Tischler oder Lackierer) bereitete im Auftrag des wissenschaftlichen Personals bzw. des Laboranten die Prüfkörper vor, schnitt diese zu und war für die Oberflächenvorbehandlung zuständig. Im Rahmen der Arbeitspunkte IHD 1 und 2 führte er die Bestimmung der Dimensionsstabilität der Materialien durch.

Die geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen für die Erzielung der Projektergebnisse.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	13
2	Aufgabenstellung .....	15
3	Lösungsweg .....	17
4	Ergebnisse .....	19
4.1	Arbeitspakete LBF .....	19
4.1.1	AP LBF 1: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD-Basisrezeptur ...	19
4.1.2	AP LBF 2: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD mit SiO <sub>2</sub> -Partikeln, Strategie I .....	31
4.1.3	AP LBF 3: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD mit SiO <sub>2</sub> -Partikeln, Strategie II .....	44
4.1.4	AP LBF 4: Chemisch härtende Lacke für Hölzer: 2K- und UV-PUD mit SiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	47
4.1.5	AP LBF 5: Chemisch härtende Lacke für Kunststoffe: 2K- und UV-PUD mit SiO <sub>2</sub> -Partikeln auf Basis von Polycarbonatpolyolen .....	53
4.1.6	AP LBF 6&7: Bestimmung der Partikel- und Filmmorphologien .....	54
4.1.7	Zusammenfassung der Arbeitspakete LBF .....	55
4.2	Arbeitspakete iLF .....	57
4.2.1	AP iLF 1 - Kommerziell verfügbare Lacke und deren Modifizierung mit kommerziell verfügbaren SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	57
4.2.2	AP 2 - Einfache Rezepturen physikalisch trocknender Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung .....	68
4.2.3	AP 3 - Einfache Rezepturen für UV-Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung .....	71
4.2.4	AP 4 - Einfache Rezepturen für 2K-PU-Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung .....	74
4.2.5	AP 5 - Einfache Rezepturen für 2K-PU-Modelllacke für die Kunststoffbeschichtung - Vorprüfung .....	76
4.2.6	AP 6 - Einfache Rezepturen für UV-Modelllacke für die Kunststoffbeschichtung - Vorprüfung .....	77
4.2.7	AP iLF 7: Ausarbeitung optimierter Lackformulierungen und umfassende Prüfung der Beschichtung auf Holz .....	78
4.2.8	AP 8 - Optimierung finaler Lackformulierungen für Kunststoffe und Erfassung ihrer komplexen Oberflächeneigenschaften .....	86
4.2.9	Methodische Untersuchungen zur Charakterisierung der Mikrokratzfestigkeit ..	95
4.3	Arbeitspakete IHD .....	96

4.3.1	AP IHD 1: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur differenzierenden Bewertung von wässrigen Lacksystemen .....	96
4.3.2	AP IHD 2: Untersuchungen zur Applizierbarkeit auf Holz und Charakterisierung wichtiger Basiseigenschaften .....	102
4.3.3	AP IHD 3: Erfassung komplexer Oberflächeneigenschaften der optimalen Lackformulierungen auf Holzsubstraten .....	114
5	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	116
6	Literatur.....	119
7	Anhang.....	121
7.1	Abkürzungen, welche nicht durch normierte oder durch naturwissenschaftlich festgelegte Kurzzeichen erklärt werden .....	121
7.2	Finale Rezepturen der PUDI- und SIPUD-Lacke sowie eines Reinacrylat-Vergleichsackes .....	122
7.3	Angewandte Prüfnormen.....	123
7.4	Werknorm IHD W-474 .....	125
7.5	Prüfbericht Diegel .....	135

## **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 3.1.1 Aufteilung der Arbeitspakete auf die durchführenden Forschungsstellen.....	17
Abbildung 4.1.1 Reaktionsschritte des Acetonprozess.....	20
Abbildung 4.1.2 Edukte der PUD im Acetonprozess.....	20
Abbildung 4.1.3 Optische Beurteilung der Transparenz von PUDs basierend auf Oxyester T 1136. a) NCO/OH=1,8; b) NCO/OH=1,4; c) NCO/OH=1,2.....	21
Abbildung 4.1.4 Änderung der Partikelgröße im Zusammenhang mit dem NCO/OH-Verhältnis.....	22
Abbildung 4.1.5 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-002.....	23
Abbildung 4.1.6 Optische Kontrolle der PU-Filme aus Sigma Aldrich Polyester. a) NCO/OH=1,8, b) NCO/OH=1,4.....	24
Abbildung 4.1.7 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-001.....	24
Abbildung 4.1.8 Auswahl an Diisocyanaten zur Variation des Hartsegments.....	25
Abbildung 4.1.9 Dispergierverhalten von PUD unter Verwendung unterschiedlicher Diisocyanate. a) mit IPDI (dispergiert); b) mit MDI (gelbstichig/ausgefallen); c) mit HDI (ausgefallen).....	25
Abbildung 4.1.10 Optische Beurteilung des Polymerfilms von PUDI-009.....	26
Abbildung 4.1.11 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-009.....	27
Abbildung 4.1.12 Darstellung der PU-Filme mit Änderung der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.....	27
Abbildung 4.1.13 Abhängigkeit der Glasstemperatur (a) und der Partikelgröße (b) mit der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.....	28
Abbildung 4.1.14 Optische Beurteilung von PUD mit Änderung des Ionergehalts....	28
Abbildung 4.1.15 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (a) und der Glasstemperatur (b) vom Ionergehalt.....	29
Abbildung 4.1.16 Darstellung der Strategie I zur Synthese silikahaltiger PUD.....	31
Abbildung 4.1.17 IR-Spektrum zwei Stunden nach Beenden der PUD-Bildung.....	32
Abbildung 4.1.18 Darstellung der modifizierten Synthesestrategie.....	33
Abbildung 4.1.19 Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese und TEM Aufnahme der verwendeten SiO <sub>2</sub> (DAPS)-Nanopartikel.....	34
Abbildung 4.1.20 Auswahl an Funktionalisierungsreagenzien für Silikapartikel.....	34
Abbildung 4.1.21 Nachweis von aktiven Aminogruppen auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Ausgangsdispersion; b) Nachweisreaktion; c) gereinigte Dispersion; d) eingetrocknete SiO <sub>2</sub> -Partikel.....	35
Abbildung 4.1.22 Nachweis von aktiven Thiolgruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Ellmanns Reagenz. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis.....	35
Abbildung 4.1.23 Nachweis von aktiven Epoxygruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Preussmann Reagenz. a) Partikeldispersion mit negativem Nachweis; b) Positiver Nachweis des reinen GPS als Referenz.....	36
Abbildung 4.1.24 Nachweis von aktiven Aminogruppen ausgehend von der GPS Funktionalisierung auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis von Aminen.....	37
Abbildung 4.1.25 Optische Beurteilung der Transparenz bei steigendem SiO <sub>2</sub> (DAPS)-Gehalt des Polymerfilms.....	38

Abbildung 4.1.26 Auswirkung der Funktionalisierung der SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel auf den Partikeldurchmesser. a) keine SiO <sub>2</sub> -Partikel; b) unfunktionalisierte SiO <sub>2</sub> -Partikel; c) SiO <sub>2</sub> (DAPS)-Partikel. ....	39
Abbildung 4.1.27 TEM-Aufnahme von 60 nm Ultramikrotomschnitte. Verteilung der SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel im PU-Film. a) unfunktionalisierte SiO <sub>2</sub> -Partikel; b) DAPS-funktionalisierte SiO <sub>2</sub> -Partikel. ....	40
Abbildung 4.1.28 Darstellung des Einfluss von aminofunktionalisierten SiO <sub>2</sub> -Partikel (b) gegenüber reinen SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel (a).....	41
Abbildung 4.1.29 Optische Veranschaulichung der ungetrübten Transparenz silikahaltiger PUD (a/b) aufgrund der homogenen Verteilung im Dünnschnitt des Polymerfilms (c).....	42
Abbildung 4.1.30 TGA-Messung zur Bestimmung des Silikagehalts über den Restgehalt der Verbrennung.....	42
Abbildung 4.1.31 Darstellung der Strategie II zur in-situ Synthese silikahaltiger PUD...	44
Abbildung 4.1.32 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO <sub>2</sub> -Partikeln im PUD in Anwesenheit von Ammoniak. ....	45
Abbildung 4.1.33 Auswirkung des Ammoniaks auf PUD. a) Direkt nach dem Dispergierschritt; b) einige Stunden nach dem Dispergieren.....	45
4.1.34 Reaktionsschema der Nebenreaktion des Ammoniaks im Acetonprozess. ....	46
Abbildung 4.1.35 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO <sub>2</sub> -Partikeln im PUD ohne Ammoniak.....	46
Abbildung 4.1.36 Erste Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.....	47
Abbildung 4.1.37 Zweite Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.....	48
Abbildung 4.1.38 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der OHZ des PU-Films (a) und vom SiO <sub>2</sub> (DAPS)-Gehalt (b). ....	49
Abbildung 4.1.39 Reaktionsschema zur allgemeinen Synthese UVC-härtender PUD...	50
Abbildung 4.1.40 PUD und UVC-PUD im NMR-Vergleich vor und nach der UV-Härtung. ....	51
Abbildung 4.1.41 Thermisch induzierte Vernetzung in der DSC-Analyse. a) UVC-PUD; b) SiO <sub>2</sub> (DAPS)-haltige UVC-PUD. ....	51
Abbildung 4.1.42 a) Masseanteile der SiO <sub>2</sub> (DAPS)-haltigen UVC-PUD; b) 50 nm Ultramikrotomschnitt der PUD im TEM.....	52
Abbildung 4.1.43 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers durch Steigerung der OHZ eines PC-PUD. ....	53
Abbildung 4.2.1 Viskositäten kommerziell verfügbarer Wasserlacke.....	60
Abbildung 4.2.2 Flexibilitäten kommerziell verfügbarer Wasserlacke – Tiefungsmessung an Beschichtungen auf Q-Panel AL-36. ....	61
Abbildung 4.2.3 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer 2K-LM- und UV-Lacke. ....	62
Abbildung 4.2.4 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer Lacke - Auswertung durch Messung der Haze-Änderung.....	63
Abbildung 4.2.5 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer Lacke - Auswertung durch Messung der Clarity-Änderung. ....	63
Abbildung 4.2.6 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Glanzänderung der Beschichtungen auf Eiche und Kiefer. ....	83

Abbildung 4.2.7 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Haze-Änderung der Beschichtungen auf Glas bzw. PC. ....	83
Abbildung 4.2.8 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Clarity-Änderung der Beschichtungen auf Glas bzw. PC. ....	84
Abbildung 4.2.9 Ritzhärte (RH1 und RH2) auf Eiche und Kiefer.....	84
Abbildung 4.2.10 Masseverlust durch Abriebprüfung, ermittelt auf Eiche und Kiefer. ...	85
Abbildung 4.2.11 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Glanzänderung der Beschichtungen auf PC und ABS. ....	88
Abbildung 4.2.12 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Haze-Änderung der Beschichtungen auf PC. ....	89
Abbildung 4.2.13 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Clarity-Änderung der Beschichtungen auf PC. ....	90
Abbildung 4.2.14 Ritzhärte (RH1 und RH2) auf PC und ABS.....	90
Abbildung 4.2.15 Masseverlust durch Abriebprüfung, ermittelt auf PC und ABS.....	91
Abbildung 4.2.16 Oberflächenenergie der ausgehärteten Beschichtungen auf ABS.....	92
Abbildung 4.2.17 Chemische Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtungen auf PC. ....	92
Abbildung 4.2.18 Farbänderung im Vergleich zum unbeschichteten ABS-Substrat. ....	93
Abbildung 4.2.19 Farb- und Glanzänderung infolge UV-B, ermittelt auf weißem ABS. .	94
Abbildung 4.3.1 Beispiel für Martindale-Gerät und Lissajous-Figur. ....	96
Abbildung 4.3.2 Positionierte Glanzmessung und Formel zur Bestimmung des Glanzverlustes $\Delta R^i$ beim Verfahren A mit Hilfe des Anfangsglanzes $R^A$ und Endglanzes $R^E$ . ....	97
Abbildung 4.3.3 Definierte Kratzbilder mit hinterlegter Beschreibung zur visuellen Bewertung der Mikrokratzfestigkeit nach Verfahren B.....	97
Abbildung 4.3.4 Kratzmaterialien nach Verfahren A und B (links Scotch Brite 3M CF-HP 7447+ M 20:1, rechts Scotch Brite 3M CF-HP 7448+, M 10:1, Fotos Weiss IHD).....	98
Abbildung 4.3.5 Ergebnisse nach Verfahren A mit 20 Lackvarianten. ....	99
Abbildung 4.3.6 Ergebnisse nach Verfahren B mit 20 Lackvarianten. ....	99
Abbildung 4.3.7 Erfassung von VOC-Emissionen mittels Flec-Meßzelle.....	114

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 4.1.1 Kenndaten der eingesetzten Polyesterpolyole.....	19
Tabelle 4.1.2 Variation des NCO/OH-Verhältnisses im Präpolymer basierend auf Oxyester T 1136.....	21
Tabelle 4.1.3 Übersicht der Parameter für PUDs basierend auf Oxyester T 1136.....	24
Tabelle 4.1.4 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung der Zusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.....	27
Tabelle 4.1.5 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Ionergehalts.....	29
Tabelle 4.1.6 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Lösungsmittels oder der Dispergiertemperatur.....	30
Tabelle 4.1.7 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit schrittweiser Erhöhung des Silikagehalts.....	38
Tabelle 4.1.8 Einfluss der Funktionalisierung von SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel auf die PUD-Eigenschaften.....	39
Tabelle 4.1.9 Übersicht der Eigenschaften von silikahaltigen und reinen PUD.....	41
Tabelle 4.1.10 Übersicht der Eigenschaften von 2K-PUD.....	49
Tabelle 4.1.11 Übersicht der Eigenschaften von UVC-PUD.....	50
Tabelle 4.1.12 Übersicht der Eigenschaften von PC-PUD.....	54
Tabelle 4.2.1 Kommerziell verfügbare Lackmuster kvL.....	58
Tabelle 4.2.2 Mittelwerte der Ritzhärten (RH 1) kommerziell verfügbare Lackmuster kvL auf Eiche und Kiefer.....	63
Tabelle 4.2.3 Ritzhärten (RH 2) kommerziell verfügbare Lackmuster kvL auf Eiche und Kiefer.....	64
Tabelle 4.2.4 Verfärbung und Glanzänderung $\Delta R'$ von Beschichtungen mit kvL auf ABS nach 336 h künstlicher Bewitterung.....	67
Tabelle 4.2.5 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit ausgewählten PUD und SIPUD.....	69
Tabelle 4.2.6 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit ersten, ausgewählten PUDI- und SIPUD-Acrylat-Formulierungen.....	70
Tabelle 4.2.7 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit den UV-härtenden UVC-PUDI- und UVC-SIPUD-Basis-Formulierungen.....	72
Tabelle 4.2.8 Im AP 7 eingesetzte Produkte und Anzahl der Versuchsvarianten.....	79
Tabelle 4.2.9 Trockenschichtdicken der Beschichtungen für Eiche und Kiefer - ermittelt an parallel beschichteten AL-36-Prüfblechen (alle Trockenschichtdicke in $\mu\text{m}$ ).....	81
Tabelle 4.3.1 Abgeleitete Prüfparameter.....	98
Tabelle 4.3.2 Ergebnisse nach Verfahren A und B beim 1. Ringversuch auf Holzsubstraten.....	100
Tabelle 4.3.3 Ergebnisse des 2. Vergleichsversuches auf Kunststoffsubstraten.....	101
Tabelle 4.3.4 Ergebnisse der visuellen Beurteilung während und nach der Applikation.....	105
Tabelle 4.3.5 Ergebnisse des Verhaltens bei chemischer Beanspruchung gemäß CEN/TS 16209.....	107
Tabelle 4.3.6 Ergebnisse der Kratzbeanspruchung gemäß EN 15186, Verfahren B...	109

Tabelle 4.3.7 Ergebnisse der Abriebbeständigkeit gemäß DIN EN 13696 (Falling Sand Verfahren).....	109
Tabelle 4.3.8 Verhalten bei Stoßbeanspruchung.....	109
Tabelle 4.3.9 Ergebnisse der Haftfestigkeit. ....	110
Tabelle 4.3.10 Ergebnisse der Beständigkeit gegen Mikrokratzer gemäß IHD-W-474 <i>Auswertung gemäß Verfahren A:</i> .....	112
Tabelle 4.3.11 Ergebnisse der VOC-Messung. ....	115
Tabelle 4.3.12 Ergebnis der Bestimmung der rutschhemmenden Eigenschaft. ....	115
Tabelle 4.3.13 Ergebnis der Beständigkeit gegenüber Stuhlrollen. ....	115

# 1 Einleitung

Lacke dienen dazu, die Funktion oder Haltbarkeit von Produkten des täglichen Bedarfs zu verbessern oder ihnen eine besondere Optik zu verleihen. So schützen sie beispielsweise vor Korrosion, verbessern die Abrieb-, Licht- und Wetterbeständigkeit und können leicht zu reinigende oder antimikrobiell wirkende Oberflächen erzeugen.

Im Holzbereich werden mit wasserbasierten Lacken vor allem Massiv- und Mehrschichtparkette, Holztreppe und Dielen durch das Handwerk beschichtet.<sup>[1]</sup> Auf dem Kunststoffsektor, z.B. im Bereich von Kfz-Interieur, werden Wasserlacke (neben Lösemittellacken) dagegen industriell verarbeitet. Umweltfreundliche Lacke für Privatanwender und Industrieunternehmen (z.B. KMUs als Zulieferer) sind dabei zunehmend gefragt und gefordert. Insbesondere flüchtige organische Anteile (VOC) sollen deshalb vermieden werden. Lackhersteller und -verarbeiter stehen daher unter erheblichem öffentlichem und gesetzlichem Druck, neue Produkte zu entwickeln und einzusetzen.

Eine besondere Herausforderung stellen dabei Flüssiglacke für Holz und Kunststoff dar, die schon bei moderaten Temperaturen perfekt verfilmen müssen und häufig eine transparente, matte oder glänzende Schicht bilden sollen. Geringe VOC-Emissionen können z.B. bei UV-härtenden Lacken dadurch erreicht werden, dass das Lösemittel durch ein Monomer ersetzt wird, das nach der Aushärtung in die Polymermatrix eingebaut ist und somit nicht mehr flüchtig ist. Diese so genannten 100%-Systeme benötigen allerdings spezielle Härungsanlagen. Alternativ dazu können Wasserlacke eingesetzt werden, die mit einfacher, in vielen Betrieben schon vorhandener Lackiertechnik verarbeitet werden können und somit KMU-tauglich sind. Darüber hinaus eignen sie sich zur ggf. auch Verarbeitung vor Ort beim Kunden.

Auf Grund ihrer geringen Härte erreichen die Wasserlacke im Vergleich zu lösemittelhaltigen Lacken oft nur geringere Qualitäten. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass die Filmbildung beider Systeme nach unterschiedlichen Mechanismen verläuft. In den Lösemittellacken ist das Polymer, das die spätere Lackschicht bildet, homogen gelöst. Nach verdampfen des Lösemittels bleibt das Polymer als dünner Film zurück. Die Härte des Polymers spielt bei der Filmbildung nur eine untergeordnete Rolle und kann deshalb auch hoch sein. Bei den wasserbasierten Beschichtungsstoffen auf Dispersionsbasis ist das Polymer in Form 50-200nm großer Partikel heterogen in Wasser dispergiert. Beim Abdampfen des Wassers müssen die Polymerpartikel in der Lage sein, miteinander zu verfilmen, also bei Raumtemperatur entsprechend weich sein. Härtere Polymere müssen mit einem Cosolvens versehen werden, dass während der Filmbildungsphase das Polymer weich macht und erst nach der Verfilmung abdampft, wodurch diese Lacke nicht emissionsfrei sind.

Die sich aus der Filmbildung ergebenden Anforderungen stehen im eklatanten Widerspruch zur später erforderlichen Kratzfestigkeit der fertigen Lackfilme. Durch die geringe Härte emissionsarmer Wasserlacke neigen diese im täglichen Gebrauch zum Verkratzen, wobei vor allem die starke Mikroverkratzung der Oberflächen beklagt wird. Dadurch nutzen sich die Oberflächen wegen der Mikrokratzer vorzeitig ab, was sich in

einem starken Glanzverlust und einer Minderung der Transparenz äußert. Im Holz- und im Kunststoffbereich sind Lösemittellacke u.a. deshalb nach wie vor präsent.

Um die Mikrokratzfestigkeit zu verbessern, bietet es sich an, harte, anorganische Partikel in die Lacke einzubauen. Transparenz und Glanz werden dabei nicht beeinträchtigt, wenn nanoskalige Partikel verwendet werden. Bei Lösemittellacken und bei 100%-UV-Lacken konnte die Mikrokratzfestigkeit durch solche Nanopartikel bereits verbessert werden.<sup>[3-8]</sup>

Auf wasserbasierte Lacke war dieses Prinzip bislang noch nicht ohne Verlust von Glanz und Transparenz übertragbar. Das einfache Einmischen von Nanopartikeln in die wässrige Lackdispersion führt bei der Filmbildung zu Agglomeration der Partikel und die die angestrebte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mangels ausreichender Anbindung an die organischen Bindemittelphase bleibt im Wesentlichen aus.<sup>[9]</sup> Das hat zur Folge, dass die Lackfilme eintrüben und an Festigkeit verlieren. Um dies zu vermeiden, müssen die Nanopartikel direkt in die dispergierten Polymerpartikel eingebaut werden. In dem hier in Rede stehenden Projekt war die speziell für wässrige Polyurethandispersionen (PUD) vorgesehen, die zunehmend die bisher gängigen Acrylatdispersionen ergänzen.

Das Wachstum von PUD betrug in Europa bis 2009 ein jährliches Wachstum von 20%, welches insbesondere von der Beschichtung von Holz, PVC-Fußböden und Kunststoffen getrieben wird.<sup>[2,10]</sup> Ein großer Vorteil von PUD besteht darin, dass diese durch breite Variationsmöglichkeiten der Edukte besonders vielfältig gestaltet werden können. Somit lassen sich viele Varianten von 1K- und 2K-Lacke realisieren. Die Polyurethan (PUR) Ketten können darüber hinaus mit den nötigen Funktionen zur Anbindung von Nanopartikeln versehen werden. Erste Einzelstudien an Filmen aus mit Silika-Nanopartikeln modifizierten PUD verliefen vielversprechend.<sup>[11-13]</sup> Die in der Literatur beschriebenen Lackfilme waren nicht ganz transparent, zeigten aber eine deutlich erhöhte Festigkeit unter Erhalt der Filmbildefähigkeit und der Elastizität. Eine Optimierung der Größe, der Größenverteilung und der Anbindung an die Polymerphase sowie die Anpassung der Lackrezeptur sollten entscheidende Verbesserungen liefern. Im Rahmen dieses Projektes wurden deshalb systematische Studien zur Synthese, den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der Lackformulierung durchgeführt. Die Entwicklung und Untersuchung neuartiger Wasserlacke mit verbesserter Mikrokratzfestigkeit sollte kleine und mittelständische Unternehmen unterstützen, sich umweltfreundlichen Wasserlacken zuwenden.

## **2 Aufgabenstellung**

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung neuartiger, wasserbasierter PU-Lacke und entsprechender Bindemittel mit gesteigerter Kratzfestigkeit für Hölzer und Kunststoffe. Hierzu sollten Synthesen entwickelt werden, um Silika-Nanopartikel in die PU-Matrix zu integrieren und dort zu verankern. Die Anforderungen an das Nanomaterial waren eine monodisperse aggregatfreie Partikelgrößenverteilung unter 100 nm, um die Transparenz der resultierenden PU-Filme nicht zu gefährden.

### **Aufgabenstellung der Fst. 1 – Fraunhofer LBF**

Das Fraunhofer LBF beschäftigte sich mit der Rezepturentwicklung von PU-Dispersionen und deren Modifikation mit Silika-Nanopartikeln. Es galt eine geeignete Methode zum Einbau der Silika-Partikel in PU-Dispersionen zu entwickeln. Dabei konnten die Nanopartikel entweder durch in-situ Synthesen oder durch eine vorgelagerte Herstellung eingebracht werden. Die Aufgabe des Fraunhofer LBF bestand darin, die richtigen Funktionalisierungsreagenzien für Silika-Partikel im Acetonprozess herauszufinden. Mit den so erhaltenen Nanomaterialien sollten zunächst physikalisch trocknende PU-Dispersionen modifiziert werden. An dieser Stelle galt es ebenso, in Absprache mit dem iLF die beste Testrezeptur zu identifizieren. Die gewonnenen Resultate sollten genutzt werden, um die Synthesestrategien auf 2K- und UV-härtende PU-Dispersionen sowohl für Hölzer als auch für Kunststoffe zu übertragen.

### **Aufgabenstellung der Fst. 2/4 – iLF, Magdeburg**

Für die Forschungsstelle (Fst.) 2/4 (iLF, Magdeburg) bestand die Hauptaufgabe des Projektes darin, zu untersuchen, ob sich mit den in der Fst.1 (Fraunhofer LBF, Darmstadt) neu entwickelten und hergestellten Polyurethandispersionen (PUDI), welche kovalent an die Polymermatrix gebundene Silica-Nanopartikel (nP) enthielten (SIPUD), auf den Substraten Eiche, Kiefer, Polycarbonat (PC) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) Beschichtungen mit höheren Mikrokratzfestigkeiten als mit kommerziell verfügbaren Lacken (kvL) und auch ggü. nachträglich mit nP verstärkten kvL (nP-kvL) darstellen lassen.

Die kvL, die nP-kvL und die finalen Lackformulierungen mit den neuen PUDI und SIPUD sowie die Beschichtungen der kvL, der nP-kvL, der finalen PUD- und SIPUD-Lacke auf PC und ABS sollten von der Fst. 2/4 komplex charakterisiert werden.

Darüber hinaus waren methodische Auswertungen der erhaltenen Ergebnisse zur Bewertung von Beschichtungsschädigungen durch Mikrokratzer, insbesondere für die Kunststofflackierung, durchzuführen.

### **Aufgabenstellung der Fst. 3 – IHD Dresden**

Weitergehende Untersuchungen der Beschichtungen auf Holz und Holzwerkstoffen waren durch die Fst. 3 (IHD, Dresden) auszuführen. Hierfür hatte die Fst. 2/4 Versuchsmuster der kvL, der nP-kvL und der mit den neuen PUD und Si-PUD formulierten Lacke bereitzustellen.

Die Hauptaufgabe des Projektes für die Forschungsstelle 3 (IHD Dresden) bestand darin, eine differenzierende und reproduzierbare Prüfmethode zur Bestimmung der Mikrokratzfestigkeit von wasserverdünnbaren Lacken zur Anwendung auf Möbel – und Holzfußbodenoberflächen zu entwickeln. Dazu waren Prüf- und Auswerteparameter unter Anwendung des Martindale-Gerätes abzuleiten, eine Beschreibung des Prüfverfahrens zu erstellen und das Verfahren in Vergleichsversuchen mit der Forschungsstelle 2/4 zu validieren.

Desweiteren waren Lackformulierungen der Forschungsstelle 2/4 bezüglich Verarbeitungseigenschaften sowie anwendungsspezifische Gebrauchstauglichkeitseigenschaften (z.B. Haftfestigkeit, Abriebfestigkeit, Chemikalien- und Stoßbeständigkeit) zu untersuchen.

Da Holzfußböden Bauprodukte sind, an die sicherheits- und gesundheitsrelevante Anforderungen bestehen, wurden diesbezüglich Rutschfestigkeit und VOC- Emission untersucht und hinsichtlich der Erfüllung gesetzlicher Anforderungen bewertet.

### 3 Lösungsweg

Die Arbeitspakete des Projektes wurden auf die drei Forschungsstellen Fraunhofer LBF, Institut für Lacke und Farben (iLF) und das Institut für Holzverarbeitung Dresden (IHD) aufgeteilt. Die Bearbeitung des Projektes gliederte sich in drei Kategorien. Die Synthesen der PU-Dispersionen wurden vom Fraunhofer LBF übernommen. Die Entwicklung von Lackrezepturen mit den eigens für das Projekt hergestellten Dispersionen und der Vergleich mit kommerziellen Referenzlacken wurden vom iLF durchgeführt. Die Entwicklung und Durchführung eines angepassten Prüfverfahrens erfolgte durch das IHD. Die Arbeitspakete wurden von den Forschungsstellen parallel bearbeitet. Zwischenergebnisse wurden mit den Projektpartnern unter ständiger Absprache ausgetauscht.

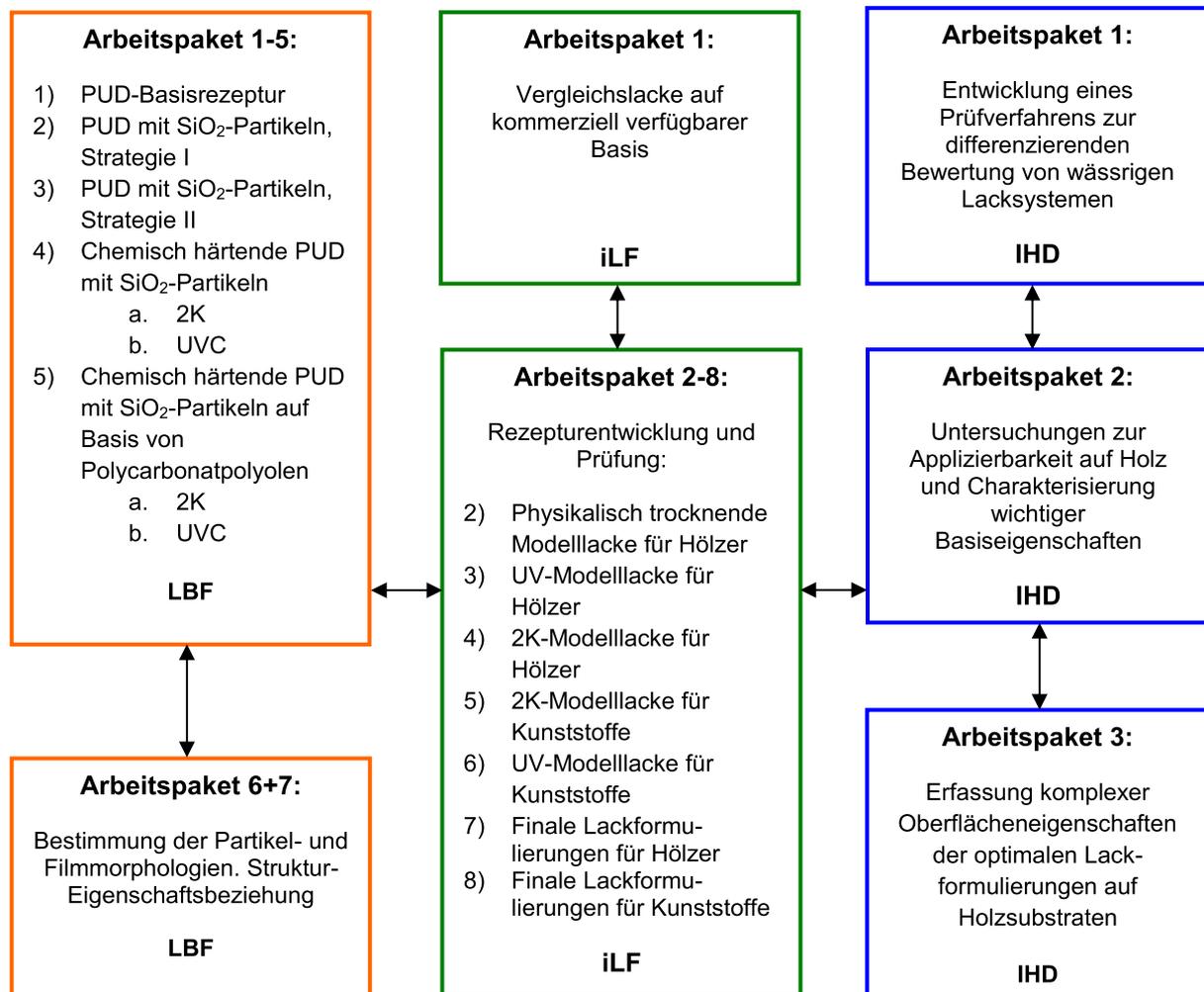


Abbildung 3.1.1 Aufteilung der Arbeitspakete auf die durchführenden Forschungsstellen.

In Arbeitspaket 1 des LBF wurde zunächst die Synthese von PU-Dispersionen aus Polyesterpolyolen nach dem Acetonprozess entwickelt. Arbeitspaket 2 und 3 sah eine Modifizierung der PUD durch SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel anhand unterschiedlicher Synthesestrategien vor. Parallel hierzu erfolgten Tests kommerzieller Referenzlacke durch das iLF, während das IHD zeitgleich das Martindale-Prüfverfahren weiterentwickelte und an die synthetisierten Dispersionslacke anpasste. Dem iLF wurden neben den kommerziellen Lackmustern gemäß Arbeitspaket 2-5 des LBF zahlreiche PUD-Muster zur Verfügung gestellt. Diese wurden in den Arbeitspaketen 2-8

des iLF einer Rezepturoptimierung unterzogen und anschließend auf grundlegende Filmeigenschaften, wie Sedimentationsverhalten, Pendelhärte oder Haftung am Untergrund getestet. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Filmmorphologien wurden vom Fraunhofer LBF zeitgleich zu den Synthesen durchgeführt. Die optimierten Lackrezepturen des iLF wurden vom IHD präzise auf ihre Applizierbarkeit auf Holz und auf ihre komplexen Oberflächeneigenschaften hin geprüft.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Arbeitspakete LBF

#### 4.1.1 AP LBF 1: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD-Basisrezeptur

Kommerzielle Polyurethandispersionen (PUD) werden von ihren Entwicklern lange optimiert und enthalten eine große Anzahl an Additiven, um sie für die jeweilige Anwendung anzupassen. Für das Projekt wird allerdings eine möglichst rudimentäre Rezeptur, deren einzelne Bestandteile bekannt sind, benötigt. Arbeitspaket 1 beschäftigt sich ausschließlich mit der Rezepturentwicklung von Polyurethandispersionen für physikalisch trocknende Beschichtungsstoffe und dem „Screenen“ der Prozessparameter. Eine Ausgangsrezeptur wurde in Anlehnung an Referenz<sup>[14]</sup> formuliert. Die entwickelten Rezepturen sollen in den folgenden Arbeitspaketen als Referenzmaterial für SiO<sub>2</sub>-haltige PUDs dienen. Die Auswahl der Polyole umfasst lineare kommerziell verfügbare Polyester des Typs Poly-(1,6-hexandiol/neopentylglykol-alt-adipinsäure) unterschiedlicher Molmassen (Tabelle 4.1.1). Die aufgeführten Polyesterpolyole wurden von den jeweiligen Firmen kostenlos zur Verfügung gestellt. Zum besseren Verständnis, welche Parameter variiert werden können, wird im Folgenden der Herstellungsprozess von PUD detailliert beschrieben.

Tabelle 4.1.1 Kenndaten der eingesetzten Polyesterpolyole.

Name	M <sub>n</sub> [g/mol]	OH-Zahl [mg KOH/g]	COOH-Zahl [mg KOH/g]
Evonik Oxyester T 1136	1000	107	<1,4
Sigma Aldrich Polyester	900	125	<1,3
Bayer Desmophen 850	400	280	<1,5

#### *Der Acetonprozess:*

Im ersten Reaktionsschritt der Synthese des Präpolymers wird ein Polyesterpolyol mit einem Diisocyanat im definierten NCO/OH-Verhältnis terminiert. Ein Verhältnis >1 stellt sicher, dass die entstandenen Präpolymere quantitativ durch reaktive Isocyanat-Gruppen terminiert werden. Bei der Herstellung des Präpolymers wird das NCO/OH-Verhältnis, das Diisocyanat und das Polyesterpolyol beziehungsweise die Zusammensetzung der Polyesterpolyole variiert.

Im zweiten Reaktionsschritt wird das Präpolymer mit einem Kettenverlängerer dem Ethylendiamin (EDA) und N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz (AAS-Salz) als Ionomer umgesetzt und in eine in Wasser dispergierbare Form überführt. Ethylendiamin und das AAS-Salz sind literaturbekannte Edukte zur Herstellung wässriger PU-Dispersionen und wurden ebenso wie die Polyole als Industriespende dankend angenommen. Dabei wird der Gehalt des Ionomers variiert.

Im letzten Reaktionsschritt wird durch wässriges Verdünnen eine Phaseninversion der gelösten Acetonphase zur dispergierten Wasserphase eingeleitet.

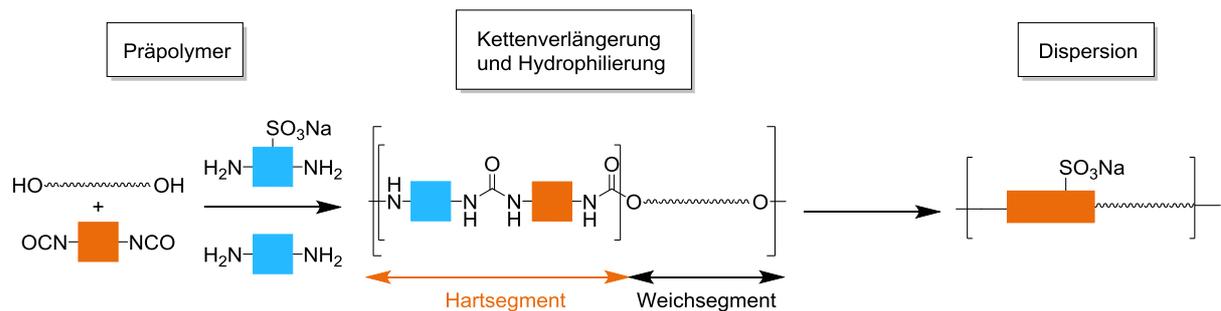


Abbildung 4.1.1 Reaktionsschritte des Acetonprozesses.

#### Variationen im Präpolymerbereich:

Die Bildung des Präpolymers ist als Schlüsselstelle für die fertige Polyurethandispersion anzusehen und wird aus diesem Grund detailliert untersucht. In den PU-Filmen werden deren Eigenschaften maßgeblich durch das Präpolymer beeinflusst. Um ein Aggregieren der PU-Partikel zu unterbinden wird ein Feststoffgehalt der PU-Dispersion zwischen 30-40 Gew.-% eingestellt. Zunächst galt es, ein geeignetes NCO/OH-Verhältnis festzulegen. Hierzu wurden Polyurethandispersionen aus den Edukten (Abbildung 4.1.2) angefertigt und das Verhältnis von 1,2 über 1,4 zu 1,8 variiert. Das Polyesterpolyol Oxyester T 1136 ( $M_n = 1$  kDa, OH-Zahl 107) aus Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol wird mit Isophorondiisocyanat (IPDI), dem N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure-Natriumsalz (AAS-Salz) und Ethylendiamin (EDA) zur PUD umgesetzt. Der Ionergehalt wurde auf 4,0 Gew.-% eingestellt. Dabei bezieht sich der Ionergehalt auf den Feststoff der PU-Dispersion.

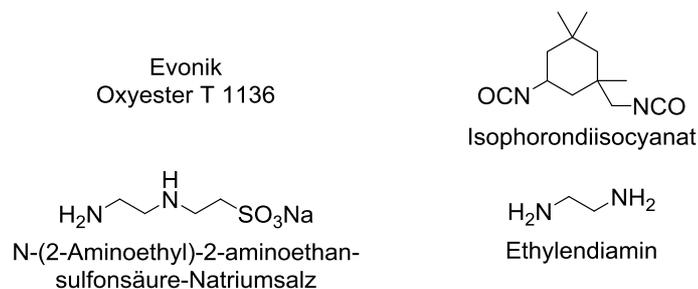


Abbildung 4.1.2 Edukte der PUD im Acetonprozess.

Die drei ausgewählten NCO/OH-Verhältnisse aus Oxyester T 1136 und IPDI konnten zu Polymerdispersionen umgesetzt werden. Dabei zeichneten sich die Dispersionen aus 1,2 und 1,4 durch eine Lagerstabilität über Monate und eine hohe Transparenz des Films aus. Die Dispersion mit NCO/OH=1,8 sedimentierte bereits nach Minuten und bildete einen stark getrübbten Polymerfilm aus.

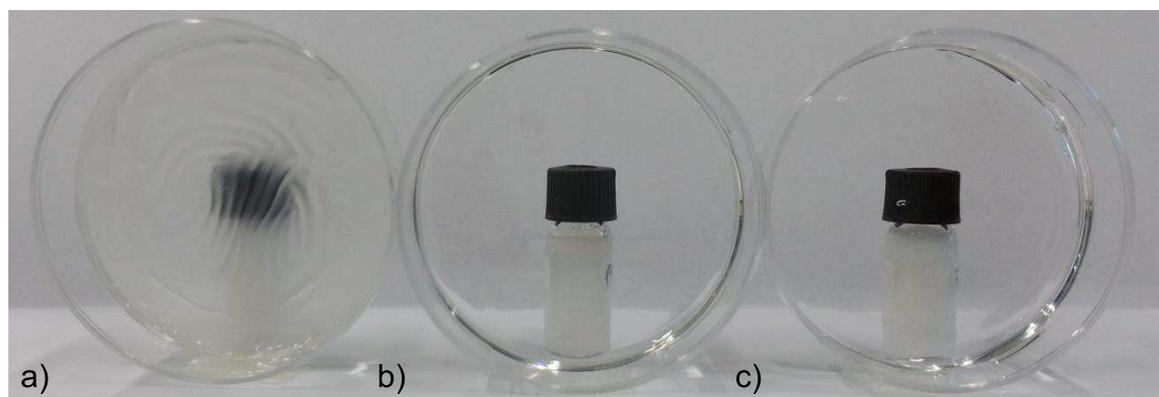
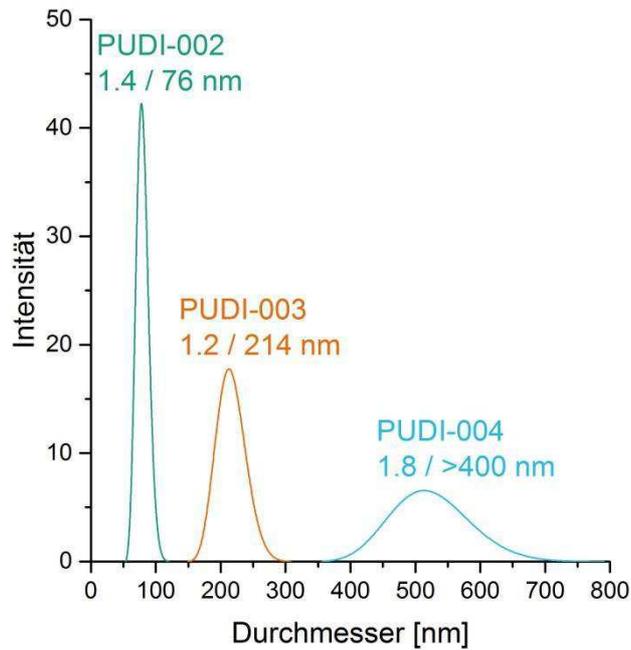


Abbildung 4.1.3 Optische Beurteilung der Transparenz von PUDs basierend auf Oxyester T 1136. a) NCO/OH=1,8; b) NCO/OH=1,4; c) NCO/OH=1,2.

Betrachtet man die PU-Partikeldurchmesser der durchgeführten Experimente mittels dynamischer Lichtstreuung liegt das Minimum für die Dispersion mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,4 bei 76 nm. Für die weiterführende Rezepturentwicklung erwies sich ein NCO/OH-Verhältnis von 1,4 am sinnvollsten, denn nähert sich das Verhältnis eins an, verbleibt nur ein geringer Teil an reaktiven Isocyanatgruppen. Da jedoch Ionomer und Kettenverlängerer mit überschüssigen Isocyanaten reagieren müssen, um eine PUD aufzubauen, verringert ein niedriges NCO/OH-Verhältnis die Variationsmöglichkeit des Ionomergehalts. Um die größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten wird ein Verhältnis von 1,4 bevorzugt. Da ein System gefunden werden sollte, das eine hohe Transparenz und Lagerstabilität auch ohne Additivierung besitzen sollte, scheidet 1,8. aufgrund der schlechten Filmbildungseigenschaften und des Sedimentationsverhaltens aus.

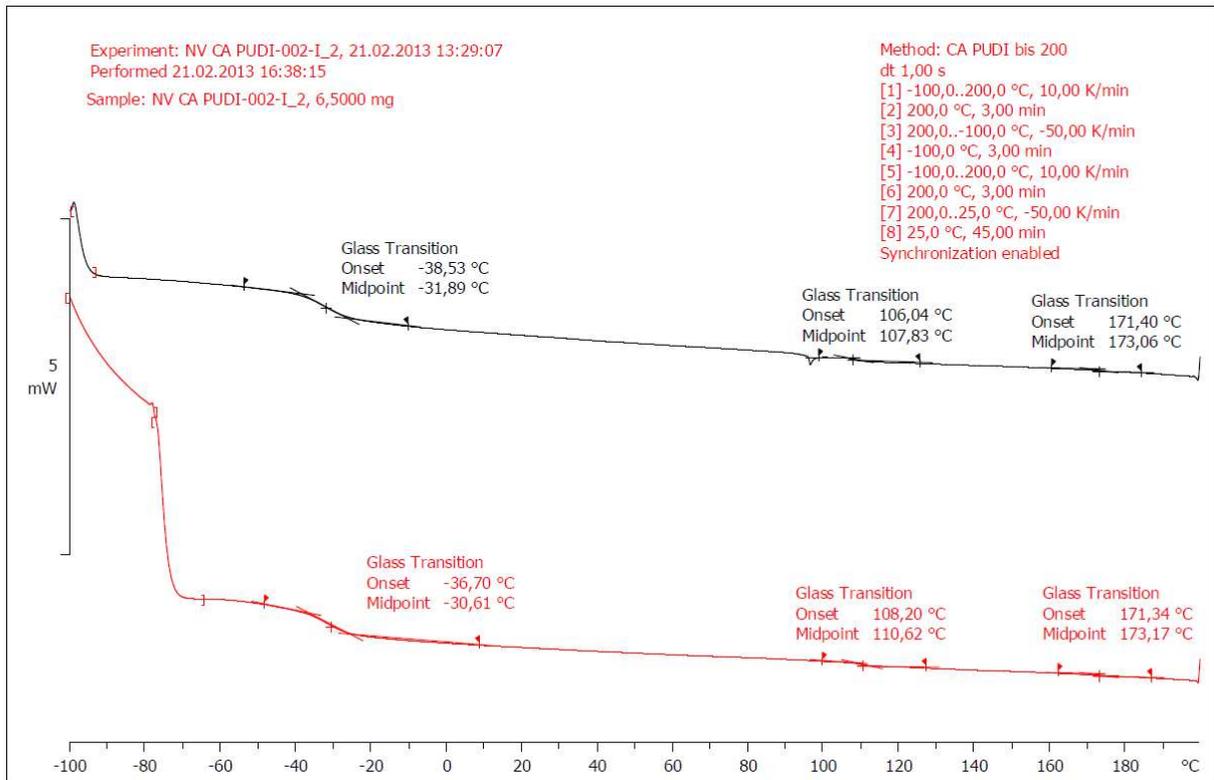
Tabelle 4.1.2 Variation des NCO/OH-Verhältnisses im Präpolymer basierend auf Oxyester T 1136.

Versuch	NCO/OH	Durchmesser [nm]	Lagerstabilität	Filmeigenschaft
PUDI-002	1,8	400	sedimentiert	trüb
PUDI-003	1,4	76	stabil	transparent
PUDI-004	1,2	214	stabil	transparent



**Abbildung 4.1.4** Änderung der Partikelgröße im Zusammenhang mit dem NCO/OH-Verhältnis.

Prozessbedingt neigen PU-Dispersionslacke zu weichen Filmen, da nach dem Auftragen und Verdunsten des Wassers die Polymerpartikel bei moderaten Temperaturen zu einer kontinuierlichen Matrix zusammenfließen müssen. Dabei liegt die Glasübergangstemperatur oftmals weit unter der Raumtemperatur, um die Filmbildung zu gewährleisten. Die thermische Analyse durch Differenzkalorimetrie (DSC) liefert diesbezüglich konkrete Aussagen über die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Filme. Die hergestellten Dispersionen besitzen eine Glasübergangstemperatur  $T_{g1}$  bei  $-30,6\text{ °C}$ , diese entspricht dem Weichsegment. Die Glasübergangstemperatur des Hartsegments  $T_{g2}$  wird bei  $110,6\text{ °C}$  detektiert. Zusätzlich können weitere Wechselwirkungen der Urethane bei einer Glasübergangstemperatur von  $173,2\text{ °C}$  gemessen werden. Diese Glasstufen sind davon abhängig, wie der Film getempert wurde und sind nicht zwingend für jede Probe erkennbar. Da sie für die Beurteilung der PU-Filme eine untergeordnete Rolle spielen, wird auf die dritte Glasübergangstemperatur  $T_{g3}$  nicht explizit eingegangen.



**Abbildung 4.1.5 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-002.**

Die thermischen Messungen haben gezeigt, dass eine Änderung der Weichsegmentkomponente für eine Basisrezeptur zwingend erforderlich ist. Die PU-Dispersionen mit Oxyester T 1136 besitzen eine zu niedrige Glastemperatur, was dazu führt, dass die Filme vom Projektpartner iLF nicht korrekt charakterisiert werden konnten. Aus den Versuchen ist allerdings zu entnehmen, dass ein NCO/OH-Verhältnis von 1,4 als optimal betrachtet werden kann. In den folgenden Versuchen wurde die Weichsegmentkomponente gegen ein Polyesterpolyol der Firma Sigma Aldrich ( $M_n = 900$  Da, OH-Zahl 125) ausgetauscht. Das Polyol ist ebenso aus Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol aufgebaut und unterscheidet sich vom Oxyester T 1136 durch eine höhere OH-Zahl von 125 mg KOH/g anstelle von 107 mg KOH/g. Eine höhere OH-Zahl lässt auf das Vorhandensein kürzerer Polymerketten schließen. Die Glastemperatur des PU-Films soll somit durch ein kürzeres Weichsegment erhöht werden. Der Ionomergehalt (AAS, 4 Gew.-%), der Kettenverlängerer (EDA) und das Diisocyanat (IPDI) bleiben in den folgenden Versuchen unverändert. Wie zuvor wurde ein NCO/OH-Verhältnis von 1,4 gewählt. Zusätzlich wurde geprüft, ob für diese Zusammensetzung mit einem Verhältnis von 1,8 eine stabile Dispersion erhalten werden kann. Es wurden lagerstabile Dispersionen mit einem Partikeldurchmesser von 214 nm (1,8) und 90 nm (1,4) erhalten. Im Gegensatz zur PU-Dispersion basierend auf dem Oxyester T 1136 trat bei 1,8 und 1,4 mit dem Sigma Aldrich Polyesterpolyol keine Trübung des Polymerfilms auf. DSC-Messungen dagegen zeigten, dass die Glasstufe des Weichsegmentes von  $-30,6$  °C um circa  $6$  °C auf  $-24,9$  °C angehoben werden konnte. Um jedoch prüfbare Polymerfilme genießen zu können, musste weiterhin die Glastemperatur erhöht werden.

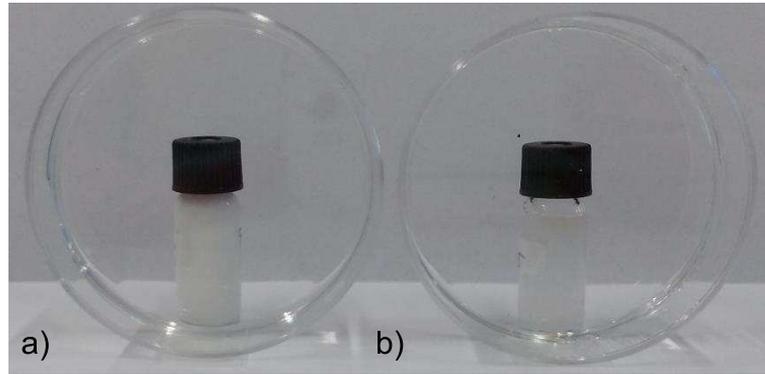


Abbildung 4.1.6 Optische Kontrolle der PU-Filme aus Sigma Aldrich Polyester. a) NCO/OH=1,8, b) NCO/OH=1,4.

Tabelle 4.1.3 Übersicht der Parameter für PUDs basierend auf Oxyester T 1136.

Versuch	NCO/OH	Durchmesser [nm]	Lagerstabilität	Filmeigenschaft
PUDI-001	1,8	214	stabil	transparent
PUDI-005	1,4	90	stabil	transparent

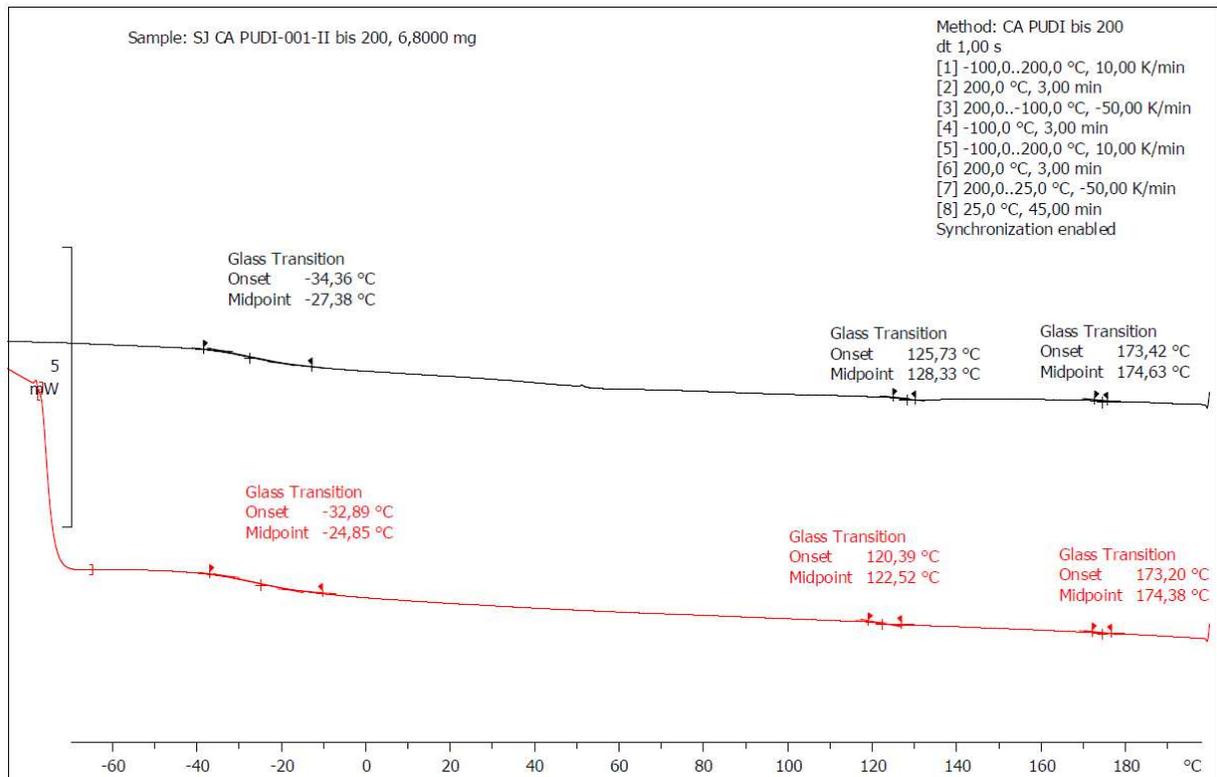


Abbildung 4.1.7 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-001.

#### Die Auswahl der Diisocyanate:

Neben dem Austausch des Polyols und des NCO/OH-Verhältnisses erwies sich die Variation des Diisocyanats als mögliche Alternative, um dem PU-Film Festigkeit zu verleihen. Hierbei wurden insgesamt vier gängige Diisocyanate untersucht.

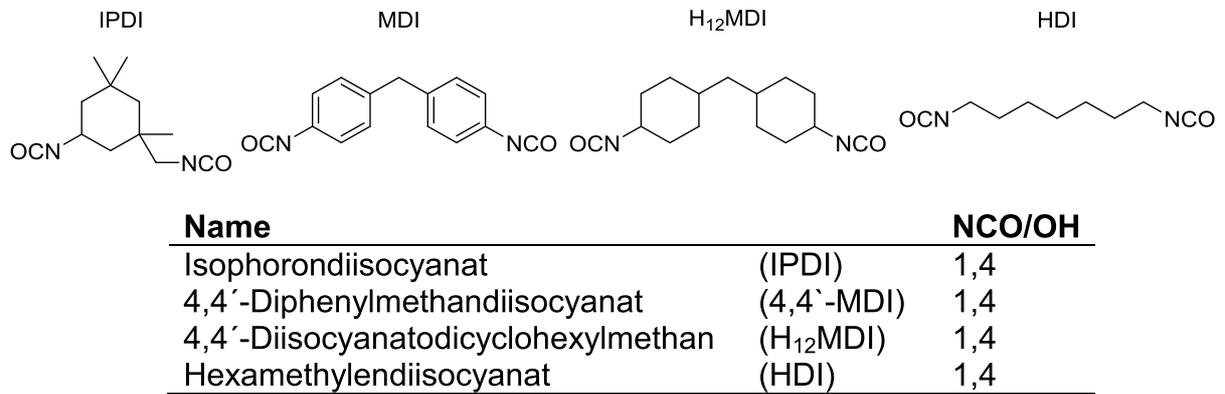


Abbildung 4.1.8 Auswahl an Diisocyanaten zur Variation des Hartsegments.

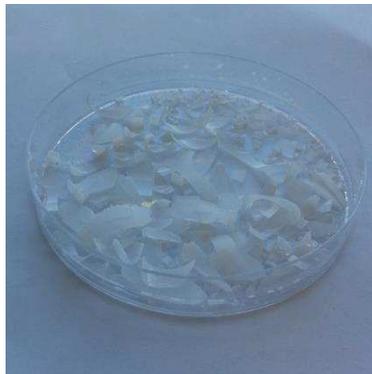
Die vorläufig beste Rezeptur wurde durch Substituieren des Isophorondiisocyanats durch ein Diisocyanat aus Abbildung 4.1.8 verändert. Alle anderen Prozessparameter blieben konstant. Beim Austausch des Diisocyanats konnten bis auf die ursprüngliche Rezeptur (IPDI) keine stabilen Dispersionen im Hydrophilierungsschritt erhalten werden. Die Präpolymerlösungen mit MDI (b), HDI und H<sub>12</sub>MDI (c) fielen während des Verdünnens aus und konnten durch den Einbau des Ionomers AAS nicht in eine dispergierte Form überführt werden. Das toxikologisch niedriger eingestufte MDI sorgt zwar für eine erhöhte Kettensteifigkeit des Weichsegmentes, besitzt allerdings den gravierenden Nachteil, dass aufgrund der Aromatizität eine Absorption im sichtbaren Bereich stattfindet. Diese optische Beeinträchtigung lässt die Präpolymerlösung gelblich erscheinen und ist für eine spätere Anwendung als Holzbeschichtung nicht geeignet. Eine weiterführende Rezepturentwicklung, um H<sub>12</sub>MDI und HDI zu implementieren, wurde aufgrund gesundheitlicher Aspekte unterlassen. Die beiden Diisocyanate weisen einen drastisch höheren Dampfdruck im direkten Vergleich zu IPDI auf. So liegt der Dampfdruck des HDI um den Faktor  $3,5 \cdot 10^6$  und der des H<sub>12</sub>MDI um  $5,25 \cdot 10^3$  höher als der Dampfdruck des Isophorondiisocyanats. Somit erwies sich IPDI wegen seines verschwindend geringen Dampfdruckes von 0,0004 mPa bei 20 °C und den hervorragenden Verfilmungseigenschaften als das geeignetste Diisocyanat.



Abbildung 4.1.9 Dispergierverhalten von PUD unter Verwendung unterschiedlicher Diisocyanate. a) mit IPDI (dispergiert); b) mit MDI (gelbstichig/ausgefallen); c) mit HDI (ausgefallen).

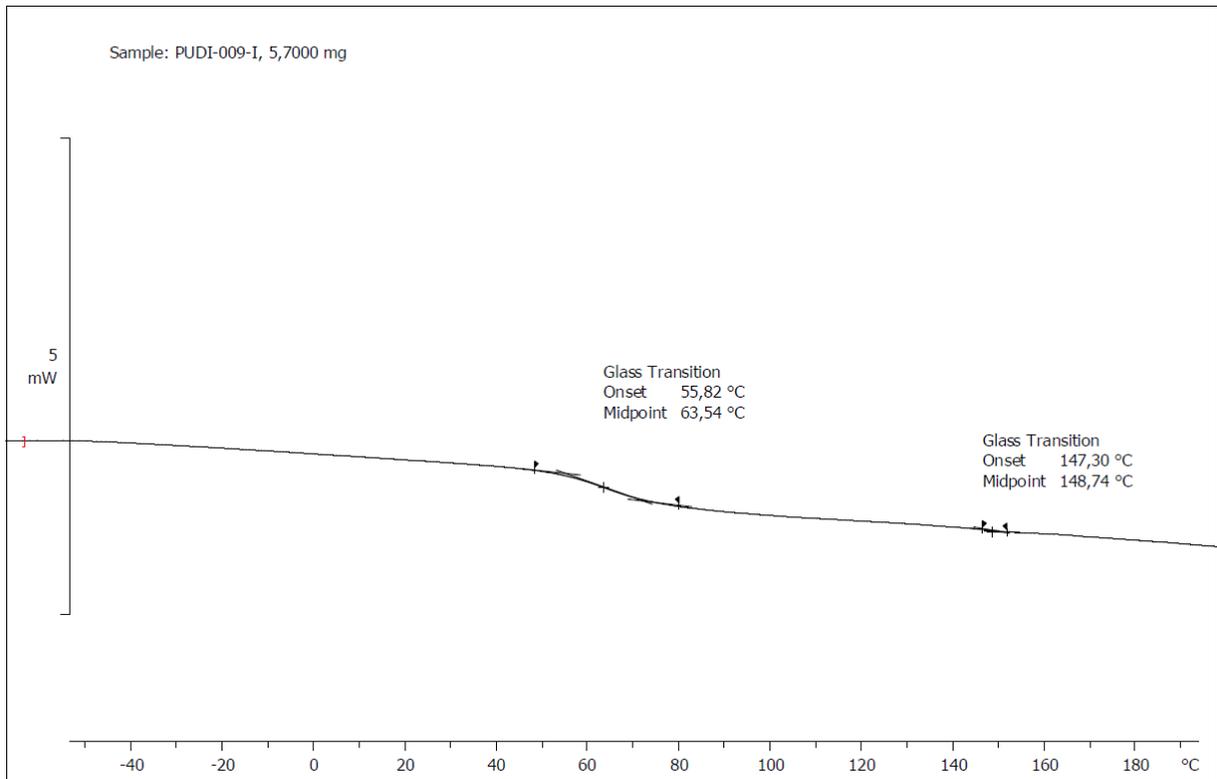
### *Variationen der Präpolymerzusammensetzung:*

Der Wechsel des Polyesterpolyols von Oxyester T 1136 (OHZ 107) zu Sigma Aldrich Polyesterpolyol (OHZ 125) hat gezeigt, dass eine Erhöhung der Glas temperatur des Weichsegments durch den Austausch der Präpolymerkomponente möglich ist. Der Effekt war mit einer Differenz der  $T_{g1}$  von 6 °C jedoch nicht deutlich genug. Aufgrund dieser Beobachtung wurde auf ein drittes Polyol (Desmophen 850, Bayer AG) zurückgegriffen. Dabei handelt es sich wie bei den zuvor getesteten Polyesterpolyolen, um ein lineares kurzkettiges Polyol mit einer erhöhten OH-Zahl von 280 mg KOH/g. Angestrebt wird ein kürzeres Weichsegment, was zu einer größeren Glas temperatur und damit zu einem härteren Film führt. Desmophen 850 wurde mit IPDI im NCO/OH-Verhältnis von 1,4 umgesetzt, mit 4 Gew.-% AAS hydrophiliert und mit Ethylendiamin verlängert. Die gebildete Dispersion zeigte mit einem Partikeldurchmesser von 1135 nm ein starkes Sedimentationsverhalten. Eine Filmbildung konnte nicht erzielt werden, es resultierten rissige und spröde Polymerplättchen (Abbildung 4.1.10).



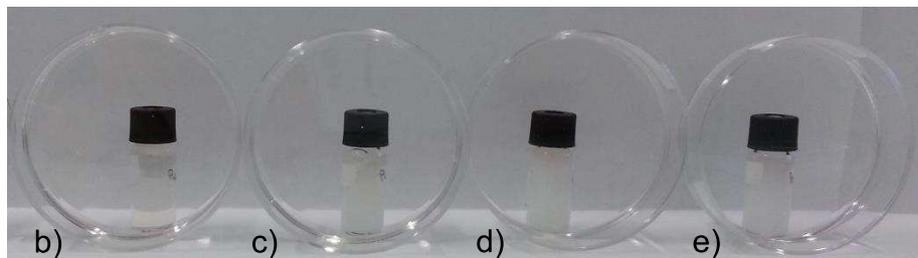
**Abbildung 4.1.10 Optische Beurteilung des Polymerfilms von PUDI-009.**

Durch den Austausch des Polyesterpolyols wurde die Glas temperatur des Weichsegmentes auf 63,5 °C erhöht, dies hat jedoch zur Folge, dass eine Filmbildung bei Raumtemperatur nicht möglich ist.



**Abbildung 4.1.11 DSC-Messung mit Analyse der Glastemperaturen für PUDI-009.**

Durch Abstecken beider Extreme, von weich und elastisch bis hart und spröde, konnte im Folgenden durch Variation des Verhältnisses aus Sigma Aldrich Polyester (OHZ 125) und Desmophen 850 (OHZ 280) die gewünschte Glastemperatur eingestellt werden. Tabelle 4.1.4 zeigt, die realisierten Glasstufen des Weichsegmentes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Polyole im Präpolymer.



**Abbildung 4.1.12 Darstellung der PU-Filme mit Änderung der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.**

**Tabelle 4.1.4 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung der Zusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.**

Experiment	X [Gew.-%]	OHZ <sub>Mittel</sub> [mg KOH/g]	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
a) PUDI-009-I	0	280	1135	63,5	148,7
b) PUDI-011-I	52	200	266	19,3	135,0
c) PUDI-013-I	70	172	59	-0,4	133,9
d) PUDI-012-I	84	150	73	-17,0	134,4
e) PUDI-005-II	100	125	90	-26,6	134,8

Durch Auftragen der Polyolzusammensetzung gegen die Glasstemperatur des Weichsegments und anschließender linearer Regression wird eine Gerade erhalten (Abbildung 4.1.13). Anhand der folgenden Gleichung kann für das hier gewählte System die Glasstemperatur abgeschätzt und kontinuierlich eingestellt werden.

$$T_{g1} = -0,9249 \text{ °C/Gew.-%} \cdot X \text{ Gew.-%} + 64,361 \text{ °C}; R^2 = 0,995$$

Für die PU-Partikeldurchmesser konnte bis zu einem Grenzwert folgende Regelmäßigkeit festgestellt werden: Je weicher das Präpolymer ist, desto kleiner ist der Durchmesser der Partikel. Diese Beobachtung lässt sich auf die Zerteilung der PU-Partikel durch Einwirken der Scherkräfte im Hydrophilierungs- und Verdünnungsschritt zurückführen. PU-Partikel bestehend aus flexiblen Ketten, also einem großem Weichsegment, werden durch die einwirkenden Kräfte zerteilt und bilden folglich kleinere Partikel. Bei dispergierten PU-Ketten mit einem hohen Anteil Hartsegment erweist sich die Zerteilung bei gleicher Rührergeometrie und Rührgeschwindigkeit ineffizienter, was zu einem größeren Partikeldurchmesser führt.

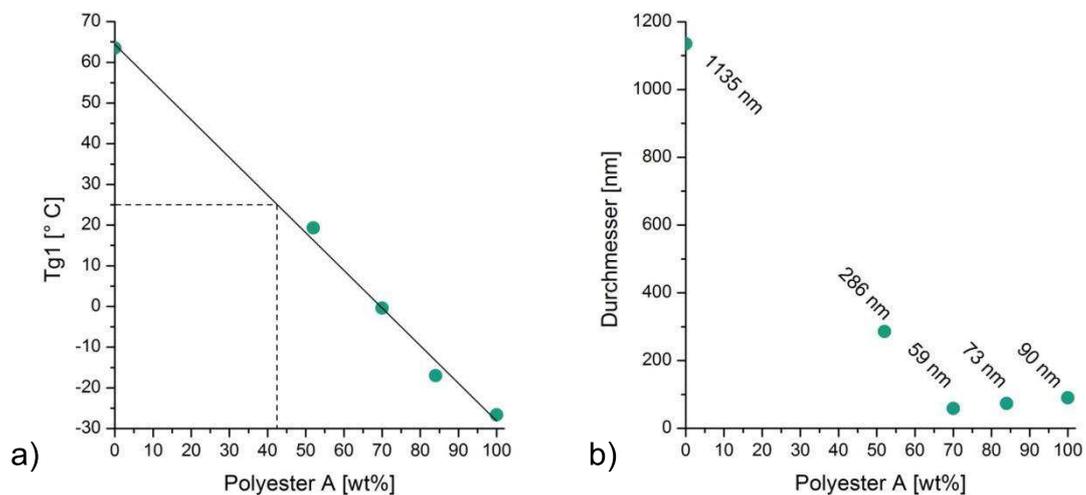


Abbildung 4.1.13 Abhängigkeit der Glasstemperatur (a) und der Partikelgröße (b) mit der Polyolzusammensetzung aus Desmophen 850/Sigma Aldrich Polyester.

### Variationen des Ionergehalts

Zuvor wurde beschrieben wie die Polyole, deren Zusammensetzung, das NCO/OH-Verhältnis und die Diisocyanat variiert wurden. Die letzte durchgeführte Variationsmöglichkeit ist die Erhöhung des Ionergehalts von 4,0 Gew.-% über 5,0 Gew.-% auf maximal 6,0 Gew.-%. Dabei wurden die besten zwei Systeme aus dem vorangegangenen Zyklus verwendet (Tabelle 4.1.5).

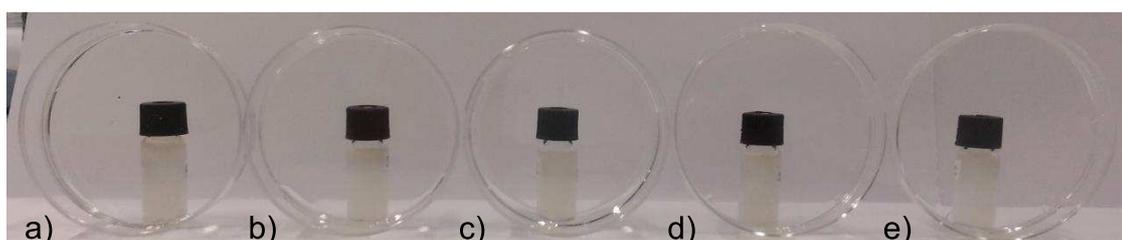


Abbildung 4.1.14 Optische Beurteilung von PUD mit Änderung des Ionergehalts.

Tabelle 4.1.5 Übersicht der Eigenschaften von PUDI mit Änderung des Ionergehalts.

Experiment	X [Gew.-%]	OHZ <sub>Mittel</sub> [mg KOH/g]	Ionomer [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
a) PUDI-013-I	52	172	4,0	59	-0,4	133,9
b) PUDI-014-I	52	172	5,0	26	10,6	127,8
c) PUDI-015-I	52	172	6,0	78	15,4	161,2
d) PUDI-011-I	70	200	4,0	266	19,3	135,0
e) PUDI-017-II	70	200	5,0	149	35,6	114,3

Erwartungsgemäß können durch einen höheren Ionergehalt kleinere Partikel stabilisiert werden. In beiden Verhältnissen wird bei der Erhöhung des Ionergehalts auf 5,0 Gew.-% ein Absinken des Partikeldurchmessers um circa 50 % beobachtet. Wird weiterhin der Ionergehalt auf 6,0 Gew.-% erhöht, kann das Polymersystem das Ionomer nicht quantitativ aufnehmen. Es kommt beim Dispergiervorgang zur Seifenmizellenbildung, die die Messergebnisse der dynamischen Lichtstreuung verfälscht und einen höheren apparenten Partikeldurchmesser liefert. Mit der Steigerung des Ionergehalts geht ebenso eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur einher (Abbildung 4.1.15). Alle Dispersionen sind über mehrere Monate lagerstabil und neigen nicht zum Sedimentieren. Die eingetrockneten Dispersionen zeigen transparente Polymerfilme (Abbildung 4.1.14). Somit erweisen sich PUDI-013 und PUDI-017 als optimale Referenzrezepturen für die folgenden Arbeitspakete.

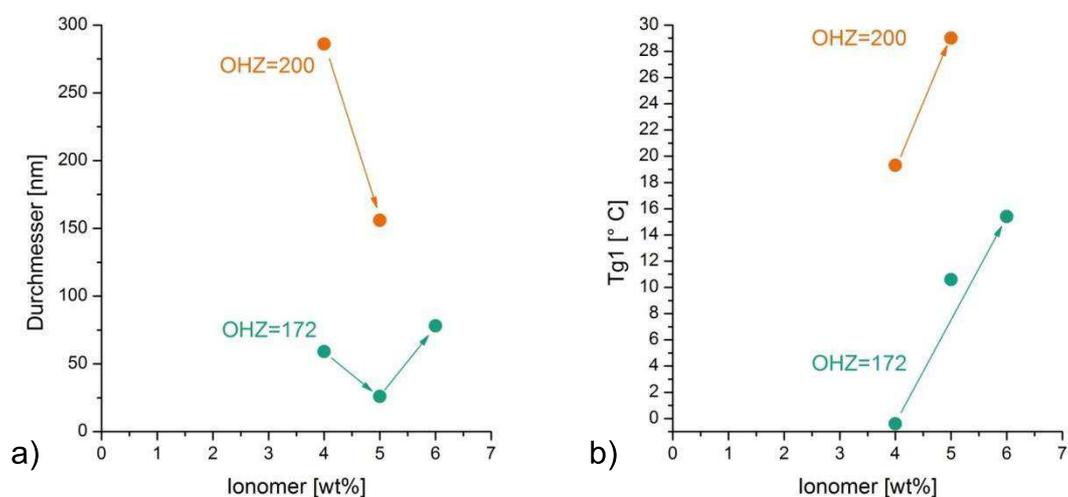


Abbildung 4.1.15 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers (a) und der Glasübergangstemperatur (b) vom Ionergehalt.

#### Variation des Lösungsmittels/Dispergiertemperatur:

Das Absinken der Dispergiertemperatur von 40 °C auf 30 °C sorgt für eine Zunahme der Scherkräfte im Dispergiervorgang, was zu einer Abnahme des Durchmessers um 50 % führt.

Ein Lösungsmittelwechsel von Aceton zu Methyläthylketon (MEK) bewirkt ebenso eine Partikeldurchmesserabnahme um 75 %. Auf die Verwendung von MEK wurde jedoch in

den folgenden Arbeitspaketen aufgrund seines höheren Siedepunkts und der Azeotropbildung mit Wasser verzichtet.

**Tabelle 4.1.6 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit Änderung des Lösungsmittels oder der Dispergiertemperatur.**

Experiment	X [Gew.-%]	OHZ <sub>Mittel</sub> [mg KOH/g]	Ionomer [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
PUDI-013-I	52	172	4,0	59	-0,4	133,9
PUDI-016-I	52	172	4,0	30	-3,6	115,2
PUDI-011-I	70	200	4,0	266	19,3	135,0
MEK-PUDI-011-I	70	200	4,0	73	36,7	110,0

*Fazit:*

In Arbeitspaket 1 konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Eigenschaften der PU-Dispersion und des resultierenden PU-Films durch die Variation der Parameter gezielt durchgeführt werden kann. Ein umfangreiches „Screenen“ der Prozessparameter hat ergeben, dass die besten Resultate mit einer Polyesterpolyolmischung aus Desmophen 850 und dem Sigma Aldrich Polyester in einer Umsetzung von Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,4 und einem Ionergehalt von 4,0 bzw. 5,0 Gew.-% erreicht werden konnten. Es ergeben sich lagerstabile PU-Dispersionen, die für die folgenden Arbeitspakete als Referenzmaterial dienen.

#### 4.1.2 AP LBF 2: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln, Strategie I

In Arbeitspaket 2 sollen funktionalisierte Silika-Nanopartikel synthetisiert werden, die anschließend nach den Strategien I.A und I.B mit den Hart- oder Weichsegmenten der wachsenden PUR-Kette verbunden werden (Abbildung 4.1.16). Der Silikagehalt der resultierenden PUD soll auf 1-10 Gew.-% eingestellt werden. Die Silika-Nanopartikel werden durch dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Strategie I sah vor, dass zunächst Silika-Nanopartikel in Ethanol hergestellt und entsprechend mit Amino-, Epoxy- oder Thiol-Gruppen funktionalisiert werden. Die Partikeldispersionen sollten durch Lösungsmittelaustausch schrittweise in Methyläthylketon umgespült und dem Acetonprozess im Präpolymersschritt zugeführt werden. Ausgehend von diesen SiO<sub>2</sub>-Partikeln sollte, je nach Funktionalisierung der Partikel, zuerst das Weich- (I.A) oder Hartsegment (I.B) aufgebaut werden. In einem zweiten Reaktionsschritt sollte das konträre Segment an die polymermodifizierten Silika-Partikel angefügt werden.

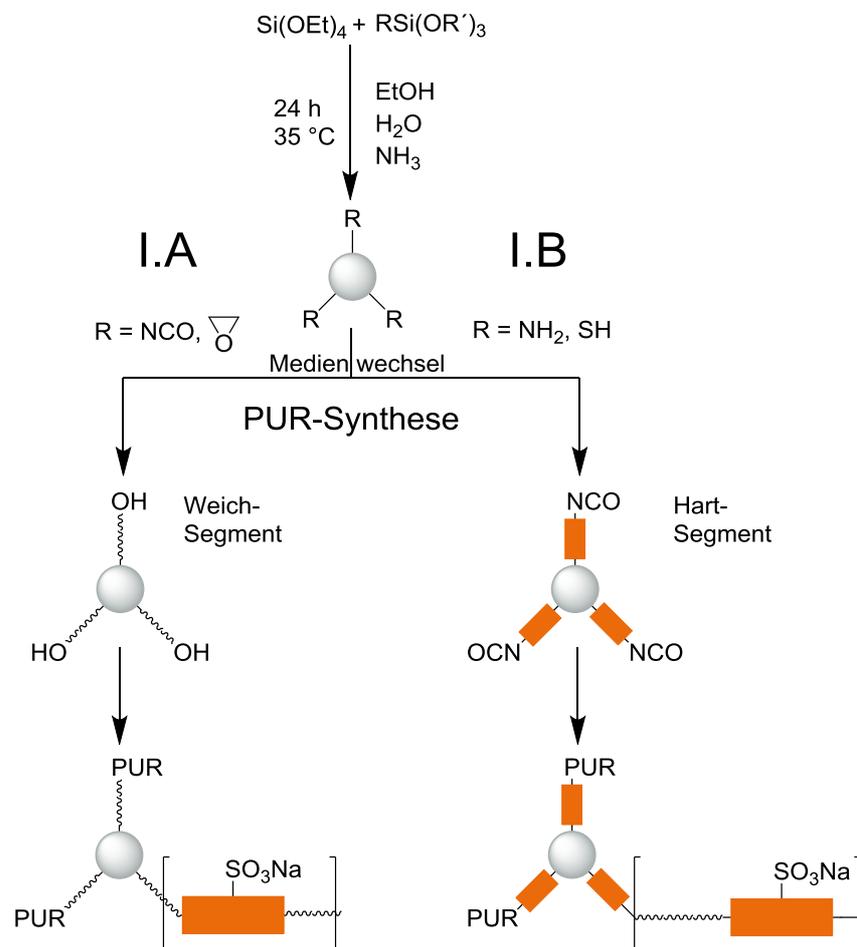


Abbildung 4.1.16 Darstellung der Strategie I zur Synthese silikahaltiger PUD.

Die Rezepturen aus Arbeitspaket 1 wurden so entwickelt, dass nach der Kettenverlängerung und Hydrophilierung noch aktive Isocyanate vorhanden sind, um eine Anbindung an die SiO<sub>2</sub>-Partikel zu ermöglichen. Das Verhältnis zwischen NCO und NH<sub>x</sub> basierend auf EDA und AAS liegt bei 1,1. X fasst sekundäre und primäre Amine

zusammen. Abbildung 4.1.17 zeigt beispielhaft das IR-Spektrum einer eingetrockneten PU-Dispersion, aufgenommen einige Stunden nach Beendigung der Reaktion. Die antisymmetrische N=C=O-Valenzschwingung liegt bei  $2266\text{ cm}^{-1}$  und beweist den Überschuss an Isocyanatgruppen. Ausgehend von dieser Erkenntnis und der Tatsache, dass der Lösungsmitteltausch die Silikadispersion nicht quantitativ von Wassermolekülen befreit, wurde Arbeitspaket 2 umstrukturiert: In der Silika-Dispersion verbleibendes Wasser stört die Polyadditionsreaktion der Silika-Partikel mit NCO-terminierten Präpolymeren und eine Funktionalisierung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit dem NCO-Gruppen wird unmöglich.

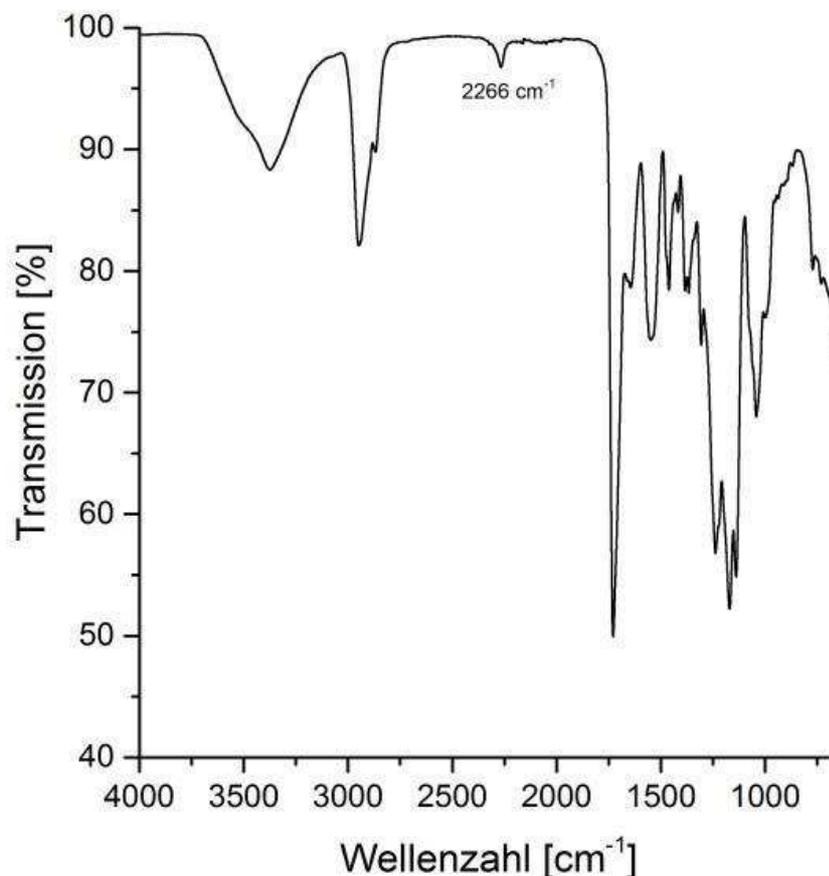


Abbildung 4.1.17 IR-Spektrum zwei Stunden nach Beenden der PUD-Bildung.

Dadurch, dass während des Dispergierens des PU-Polymers noch ausreichend NCO-Gruppen vorhanden sind, konnten die Silika-Nanopartikeldispersionen gemeinsam mit dem Wasser im Verdünnungsschritt des Acetonprozesses zugegeben werden (Abbildung 4.1.18), bei dem die Dispersion entsteht. Das hat den Vorteil, dass die  $\text{SiO}_2$ -Dispersion nicht gänzlich von Wasser befreit werden muss.

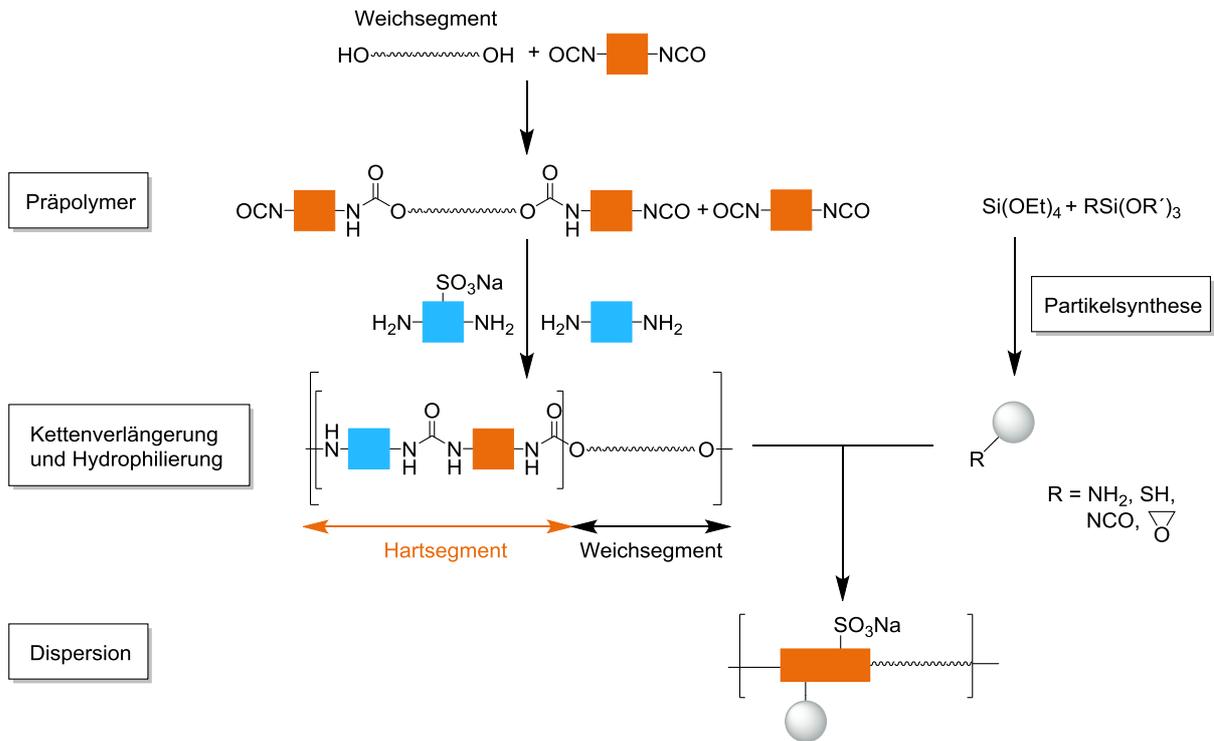


Abbildung 4.1.18 Darstellung der modifizierten Synthesestrategie.

#### Synthese von Silika-Nanopartikeln:

Die Silika-Nanopartikel wurden im Stöber-Prozess hergestellt. Hierbei kondensiert Tetraethylorthosilikat (TEOS) über 24 h bei 35 °C in ammoniakalischem Ethanol zu SiO<sub>2</sub>-Partikeln (Abbildung 4.1.19). Deren Durchmesser wird durch den Gehalt an Ammoniak, Wasser und TEOS eingestellt. Für das Projekt wurde ein möglichst kleiner Partikeldurchmesser von 35 nm angestrebt, um Lichtstreuung im späteren PU-Film zu unterbinden und dadurch eine Trübung zu vermeiden.

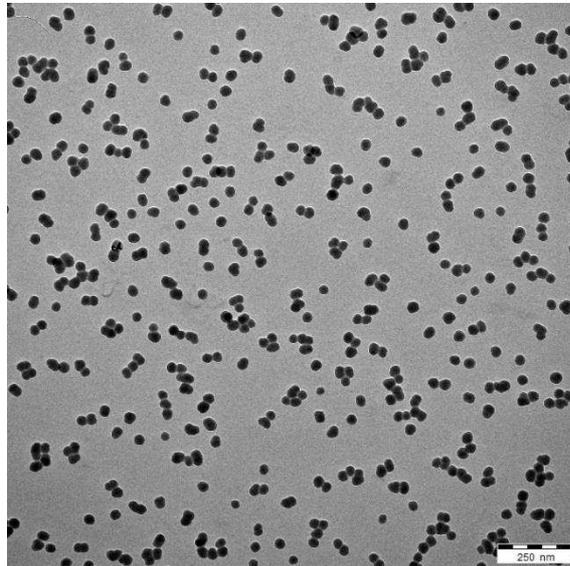
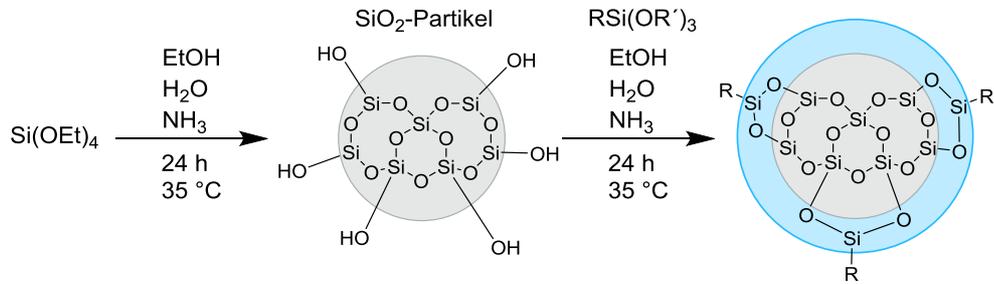


Abbildung 4.1.19 Schematische Darstellung der Nanopartikelsynthese und TEM Aufnahme der verwendeten  $\text{SiO}_2$ (DAPS)-Nanopartikel.

Im zweiten Reaktionsschritt wurde die Funktionalisierung für den Einbau in die Polymermatrix durchgeführt. Hierbei wurde (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) für Thiol-Gruppen, (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES) und [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) für Amino-Gruppen und (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) für Epoxid-Gruppen verwendet (Abbildung 4.1.20). Aus den oben genannten Gründen wurde auf eine Funktionalisierung mit NCO-Gruppen verzichtet. Die Konzentrationen der Funktionalisierungen wurden mit 0,07 mmol/g  $\text{SiO}_2$  gering gehalten, um in der Spanne des Überschusses an NCO-Gruppen der Polymere zu liegen. Kalkulatorisch werden mit dieser Konzentration circa 2650 funktionelle Gruppen pro Partikel realisiert.

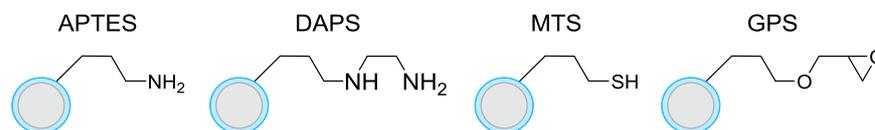


Abbildung 4.1.20 Auswahl an Funktionalisierungsreagenzien für Silikapartikel.

Zur Kontrolle, ob die neuen Oberflächengruppen auch chemisch gebunden und ansprechbar sind, wurden spezifische Nachweise durchgeführt. Alle Dispersionen mussten vor den Nachweisreaktionen sorgfältig vom Ammoniak befreit werden. Die Detektion von Amino-Gruppen erfolgte durch den Fluoreszenzmarker Fluoresceinisothiocyanat (FITC) in Anwesenheit von tertiären Aminen. Dieser wird bei einer Wellenlänge von 492 nm angeregt und emittiert bei einer Wellenlänge von 518 nm deutlich erkennbar in Neongelb. Das FITC reagiert nun selektiv mit primären Amino-

Gruppen, was für die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bedeutet, dass bei einer erfolgreichen Oberflächenbesetzung mit Aminen der Partikel fluoresziert. Die Partikel wurden mehrfach durch Zentrifugieren gereinigt, um sie von Farbstoffüberresten zu befreien. Wie in Abbildung 4.1.21 veranschaulicht, wurden Amino-SiO<sub>2</sub>-Partikel hergestellt.

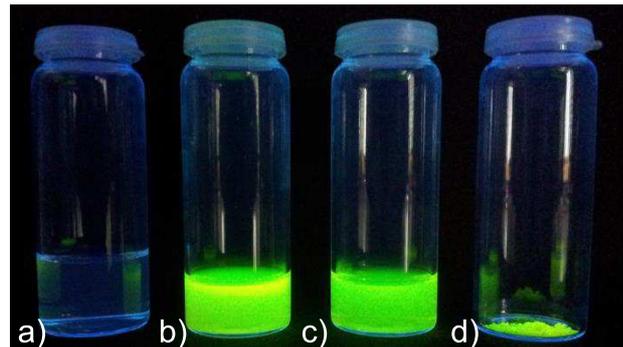
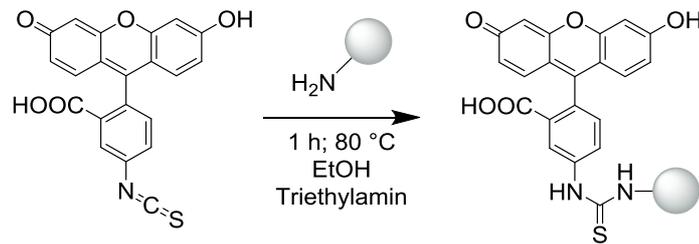


Abbildung 4.1.21 Nachweis von aktiven Aminogruppen auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Ausgangsdispersion; b) Nachweisreaktion; c) gereinigte Dispersion; d) eingetrocknete SiO<sub>2</sub>-Partikel.

Die Thiol-Gruppen wurden mit dem gleichen Verfahren und der gleichen Konzentration wie die Amino-Gruppen auf die SiO<sub>2</sub>-Partikel aufgebracht. Der Nachweis erfolgte mit 5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure), dem Ellmanns Reagenz, das bei Anwesenheit von Thiolen eine Gruppe abspaltet, die ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 412 nm besitzt und somit die Lösung gelb färbt. Auch dieser Nachweis war positiv, so dass für künftige Synthesen auch die Thiol-Funktionalisierung zur Verfügung stand.

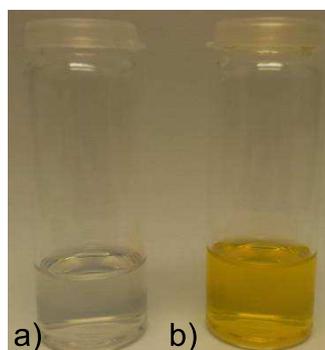
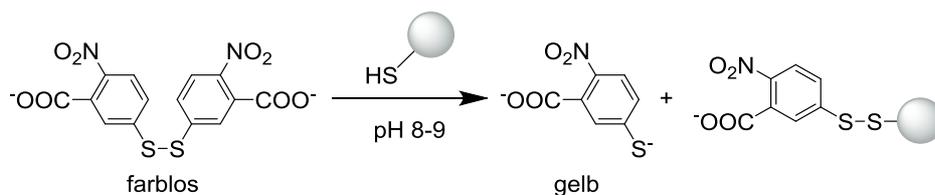
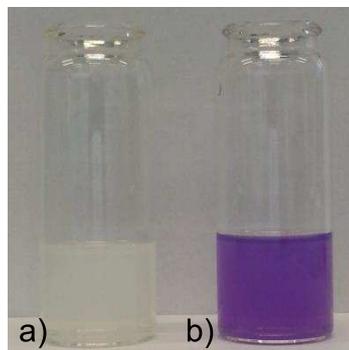
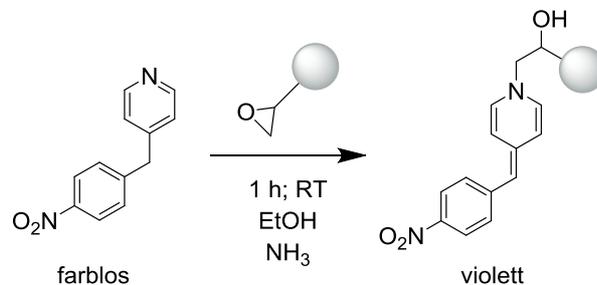


Abbildung 4.1.22 Nachweis von aktiven Thiolgruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Ellmanns Reagenz. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis.

Zuletzt wurde die Epoxy-Gruppe untersucht. Das Aufkondensieren des 3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilans erfolgte analog zu den beiden anderen untersuchten Gruppen. Epoxide können durch 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (Preussmann Reagenz) nachgewiesen werden. Hierbei wird der Stickstoff des Pyridinrings in Anwesenheit von Epoxiden alkyliert. Dabei bildet sich ein konjugiertes  $\pi$ -System, das ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 560 nm besitzt und bei einem positiven Nachweis augenscheinlich die Lösung violett färbt (Abbildung 4.1.23).



**Abbildung 4.1.23 Nachweis von aktiven Epoxygruppen auf Silika-Nanopartikeln durch Preussmann Reagenz.**  
a) Partikeldispersion mit negativem Nachweis; b) Positiver Nachweis des reinen GPS als Referenz.

Wie der Nachweis zeigt, konnten mit der gewählten Synthesemethode keine aktiven Epoxidringe auf den SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aufgebracht werden (Abbildung 4.1.24). Grund hierfür war die Addition von nicht vollständig zu entfernenden Ammoniak an die Epoxid-Gruppe. Die dabei entstandenen primären Amine wurden zur Kontrolle erfolgreich mit FITC nachgewiesen. Dies bedeutet ein Ausscheiden der Epoxy-Funktion für die Funktionalisierung der Nanopartikel unter den gewählten Konditionen.

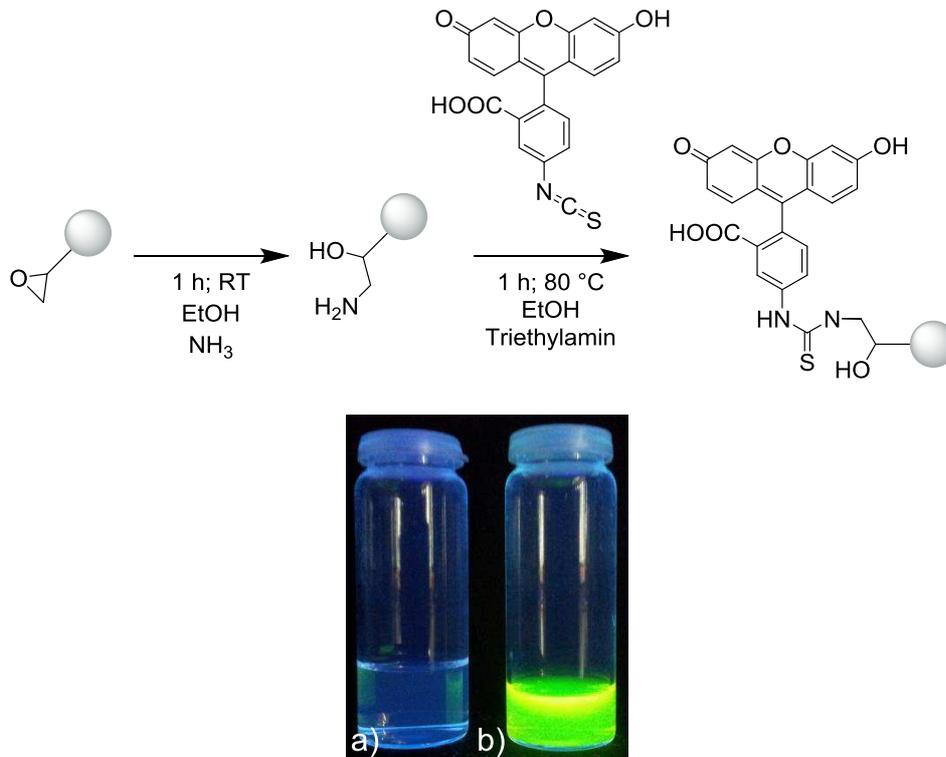


Abbildung 4.1.24 Nachweis von aktiven Aminogruppen ausgehend von der GPS Funktionalisierung auf Silika-Nanopartikeln durch FITC. a) Partikeldispersion; b) Positiver Nachweis von Aminen.

#### Fazit:

Nach den Kontrolleexperimenten ergab sich, dass für eine Funktionalisierung, die den Einbau der Silikapartikel in das PU-Polymer gewährleistet, Amino- und Thiol-Gruppen zur Verfügung standen. Epoxid-Gruppen waren unter den gewählten Bedingungen nicht ratsam, da die Ringöffnung zum Alkoholamin beobachtet wurde. (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES) waren potentiell denkbar aber aufgrund ihrer Monofunktionalität wurde [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) als Funktionalisierungsreagenz gewählt. Während MTS und APTES die laufende Polymerkette terminieren, stellt DAPS wegen seiner primären und sekundären Aminogruppe eine Kettenfortpflanzung sicher und kann als „Silika-Partikel funktionalisierter Kettenverlängerer“ angesehen werden.

Alle für die PU-Dispersion verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel wurden mit einer Konzentration von 0,07 mmol DAPS/g  $\text{SiO}_2$  funktionalisiert und in Wasser umgespült. Es wurden  $\text{SiO}_2$ (DAPS)-Partikeldispersionen mit einem Feststoffgehalt von 5,7 Gew.-% und einem Durchmesser von 35 nm verwendet.

#### Silikagefüllte PU-Dispersionen – Schrittweise Erhöhung des $\text{SiO}_2$ -Gehalts:

Um den optimalen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und dessen Effekt auf die PU-Dispersion zu überprüfen, wurde zunächst eine schrittweise Steigerung der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der einfachsten PU-Dispersion durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde Sigma Aldrich Polyester (125 OHZ) mit IPDI im NCO/OH-Verhältnis von 1,4 umgesetzt. Die Kettenverlängerung und Hydrophilierung erfolgte mit EDA und AAS mit einer Ionemerkonzentration von 4,0 Gew.-%. Der Überschuss an NCO-Gruppen betrug während des Reaktionsschritts  $\text{NCO}/\text{NH}_x=1,1$ . Beim Verdünnen wurde anstelle von Wasser eine  $\text{SiO}_2$ (DAPS)-

Partikeldispersion mit einem Durchmesser von 35 nm verwendet. Der finale Gehalt an Nanopartikeln wurde sukzessiv bis auf einen Maximalwert von 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub> im getrockneten PU-Film erhöht (Tabelle 4.1.7)

Tabelle 4.1.7 Übersicht der Eigenschaften von PUD mit schrittweiser Erhöhung des Silikagehalts.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
a) PUDI-005-II	125	0,0	90	-26,9	134,8
b) SIPUD-004-I	125	3,4	90	-26,3	132,6
c) SIPUD-005-I	125	6,8	54	-29,7	140,7
d) SIPUD-006-I	125	11,0	83	-25,9	131,5
e) SIPUD-008-I	125	20,0	67	-27,3	129,7

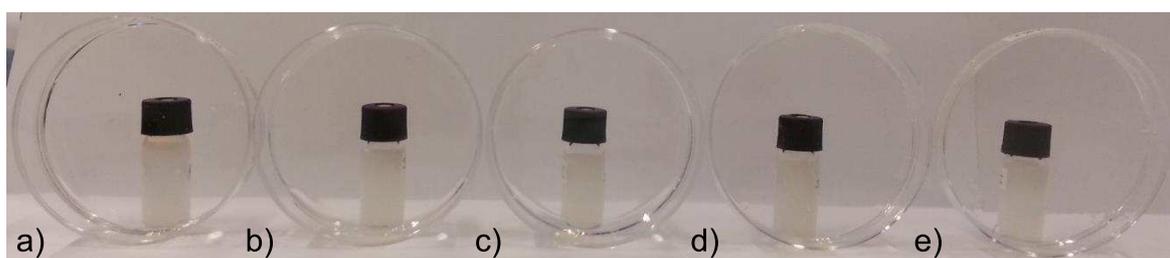


Abbildung 4.1.25 Optische Beurteilung der Transparenz bei steigendem SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Gehalt des Polymerfilms.

Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt wurde nicht weiter erhöht, da der Feststoffgehalt der Silika-Dispersionen zum Verdünnen der PU-Dispersion mit einer Konzentration von 5,7 Gew.-% einen Maximalwert darstellt. Höhere Konzentrationen waren nur durch Aufkonzentrieren bei gleichzeitigem Zusatz von Dispergierhilfsmitteln, die eine Anbindung an die Polymerkette verhindern, möglich. Ein Überschreiten der Konzentration von 5,7 Gew.-% ohne Dispergiermittel sorgt für Aggregieren der Nanopartikel, was sich wiederum negativ auf die Transparenz des PU-Films auswirkt. Dieser Fakt limitiert auch den Feststoffgehalt der PU-Dispersionen auf 20 Gew.-%, dieser kann jedoch nachträglich erhöht werden. Durch die verdünnte Zugabe der Nanopartikel und deren Einbau als Harnstoffgruppe in die Polymermatrix kommt es zu einer kaum wahrnehmbaren Beeinträchtigung der Transparenz (Abbildung 4.1.25), was wiederum eine gleichmäßige Verteilung der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Partikel bedeutet. Tendenziell wurde festgestellt, dass mit der Zugabe von Nanopartikeln der Gesamtdurchmesser der PU-Partikel leicht sinkt. Im Folgenden wurde deshalb der Effekt der anorganischen Partikel auf PU-Dispersionen näher untersucht. Gleichzeitig wurde auf die Rezepturen aus Arbeitspaket 1 mit Polyolmischungen in der Präpolymerphase umgestiegen.

#### *Silikagefüllte PU-Dispersionen – Effekt der SiO<sub>2</sub>-Partikel:*

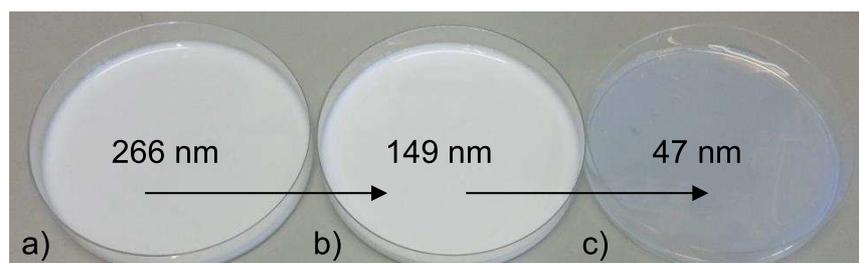
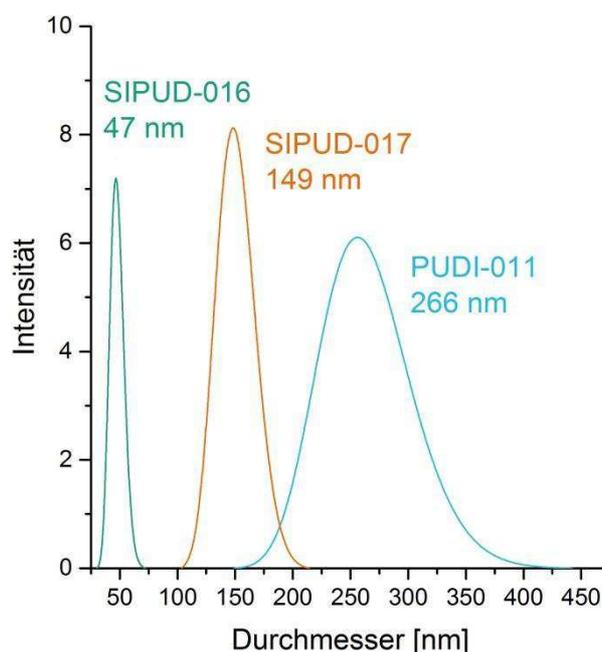
PUDI-011-I war in der Basisrezeptur Phase (AP1) aufgrund des Partikeldurchmessers von 266 nm und der damit verbundenen Sedimentationsneigung uninteressant, obgleich der PU-Film eine T<sub>g1</sub> des Weichsegments von 19,3 °C besitzt. Die Verfilmungstemperatur liegt also knapp unter der Raumtemperatur, weshalb die Dispersion noch im Zusammenspiel mit den Nanopartikeln erprobt wurde.

Neben der Referenz aus AP1 wurde zusätzlich eine silikahaltige Dispersion mit unfunktionalisierten Silika-Nanopartikeln hergestellt. Damit sollte überprüft werden, ob eine Funktionalisierung der Nanopartikel überhaupt notwendig ist. Denn rein theoretisch könnten die NCO-Endgruppen der Polyurethane auch mit freien OH-Gruppen der SiO<sub>2</sub>-Partikel reagieren.

**Tabelle 4.1.8 Einfluss der Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf die PUD-Eigenschaften.**

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	Funktionalisierung	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
PUDI-011-I	200	0,0	-	266	19,3	135,0
SIPUD-017-I	200	20,0	Keine	149	40,2	118,3
SIPUD-016-I	200	20,0	DAPS	47	44,3	122,4

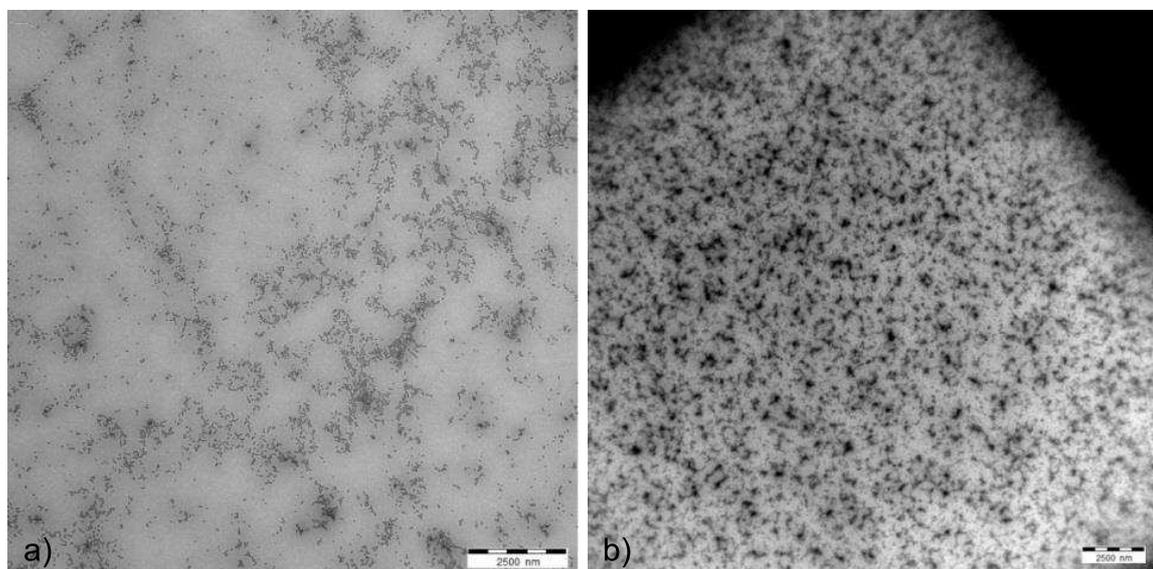
Betrachtet man die Ausgangsdispersion ohne Zusätze von Silika-Partikeln, liegt der durchschnittliche Partikeldurchmesser bei 266 nm. Verwendet man dagegen eine unfunktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Dispersion im Verdünnungsschritt der Synthese, kann der Partikeldurchmesser auf 149 nm deutlich herabgesetzt werden. Werden die SiO<sub>2</sub>-Partikel um Amino-Gruppen erweitert, konnte eine zusätzliche Reduzierung des Durchmessers auf 47 nm detektiert werden (Abbildung 4.1.26).



**Abbildung 4.1.26** Auswirkung der Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf den Partikeldurchmesser. a) keine SiO<sub>2</sub>-Partikel; b) unfunktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Partikel; c) SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Partikel.

Im Acetonprozess tritt beim Verdünnen der Polymerlösung ab einer bestimmten Konzentration eine Phaseninversion auf, die ionischen Gruppen kehren sich zum Dispergiermedium Wasser, während das hydrophobe Polymer eingekapselt wird. Die PU-Partikel werden folglich zu Beginn dieses Schritts ausgebildet. Werden dem gelösten Polyurethan beim Verdünnen Keimstellen in Form von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zur Verfügung gestellt, binden die NCO-terminierten Polymere an den OH-Gruppen auf den überzähligen Silikaoberflächen. Die gleiche Menge Polymer verteilt sich nun gleichmäßig auf die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel, die resultierende Durchschnittspartikelgröße sinkt somit erheblich. Stattet man die Silika-Nanopartikel mit Amino-Gruppen aus, kann der Effekt weiter gesteigert werden. Die Reaktivität von Isocyanaten mit Aminen liegt um Größenordnungen höher als die der Hydroxygruppen, so dass die Aufteilung des Polyurethans schneller und damit effektiver auf die  $\text{SiO}_2(\text{DAPS})$ -Partikel erfolgt. Darüber hinaus waren im Falle der unmodifizierten  $\text{SiO}_2$ -Partikel deutliche Ablagerungen von reinem Siliziumdioxid an Rührwerk und Reaktorwand zu erkennen, welche im Fall der modifizierten  $\text{SiO}_2(\text{DAPS})$ -Partikel nicht auftraten (Abbildung 4.1.28). Diese Erkenntnis spricht für einen Einbau der Partikel in die Polymermatrix und verdeutlicht, dass die Funktionalisierung mit  $\text{NH}_x$  zwingend erforderlich ist.

Um die Verteilung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel im PU-Film mit der Transmissionselektronenmikroskopie zu untersuchen, wurden von den Filmen mit Ultramikrotomie Dünnschnitte mit einer Dicke von 60 nm angefertigt (Abbildung 4.1.27). In den TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Silika-Partikel mit Aminofunktionalisierung flächiger über den Dünnschnitt verteilt sind. Die unmodifizierten Silika-Partikel tendieren zum Aggregieren, was zu breiteren Leerstellen im Polymerfilm führt.



**Abbildung 4.1.27 TEM-Aufnahme von 60 nm Ultramikrotomschnitte. Verteilung der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel im PU-Film. a) unfunktionalisierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel; b) DAPS-funktionalisierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel.**

Die Amino- $\text{SiO}_2$ -Partikel agieren nicht nur als Dispergierhilfsmittel, sondern reduzieren durch ihre Funktionalität auch Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen. Dadurch werden aufwendige Reinigungsarbeiten mit stark basischen Reinigungsmitteln vermieden, was einen entscheidenden Vorteil für KMUs darstellt. Darüber hinaus erfolgt durch die Funktionalisierung eine optimale Verteilung in der Polymermatrix.

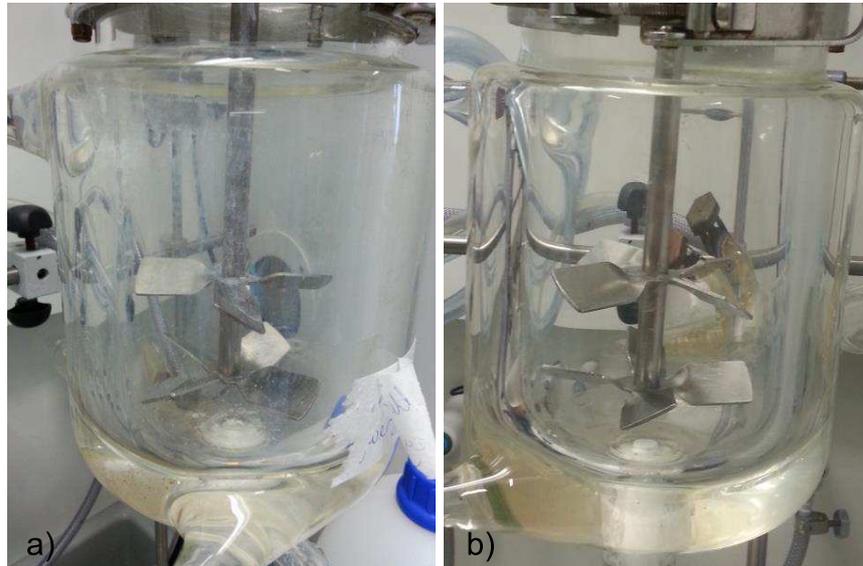


Abbildung 4.1.28 Darstellung des Einfluss von aminofunktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Partikel (b) gegenüber reinen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (a).

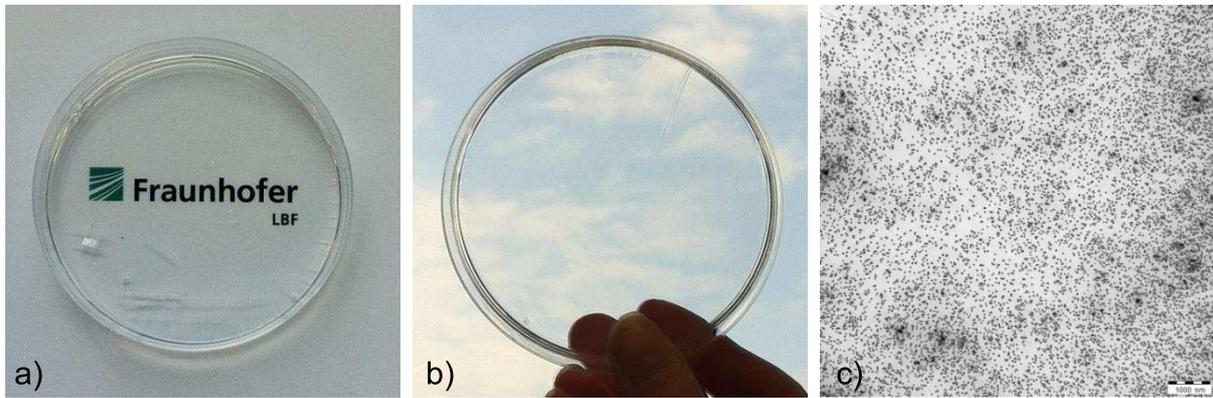
*Silikagefüllte PU-Dispersionen – SiO<sub>2</sub>-haltige Referenzdispersionen:*

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Silika-Nanopartikel wurden auf die beiden Basisrezepturen PUDI-017-II und PUDI-013-I aus Arbeitspaket 1 übertragen. Die Kenndaten sind Tabelle 4.1.9 zu entnehmen.

Tabelle 4.1.9 Übersicht der Eigenschaften von silikahaltigen und reinen PUD.

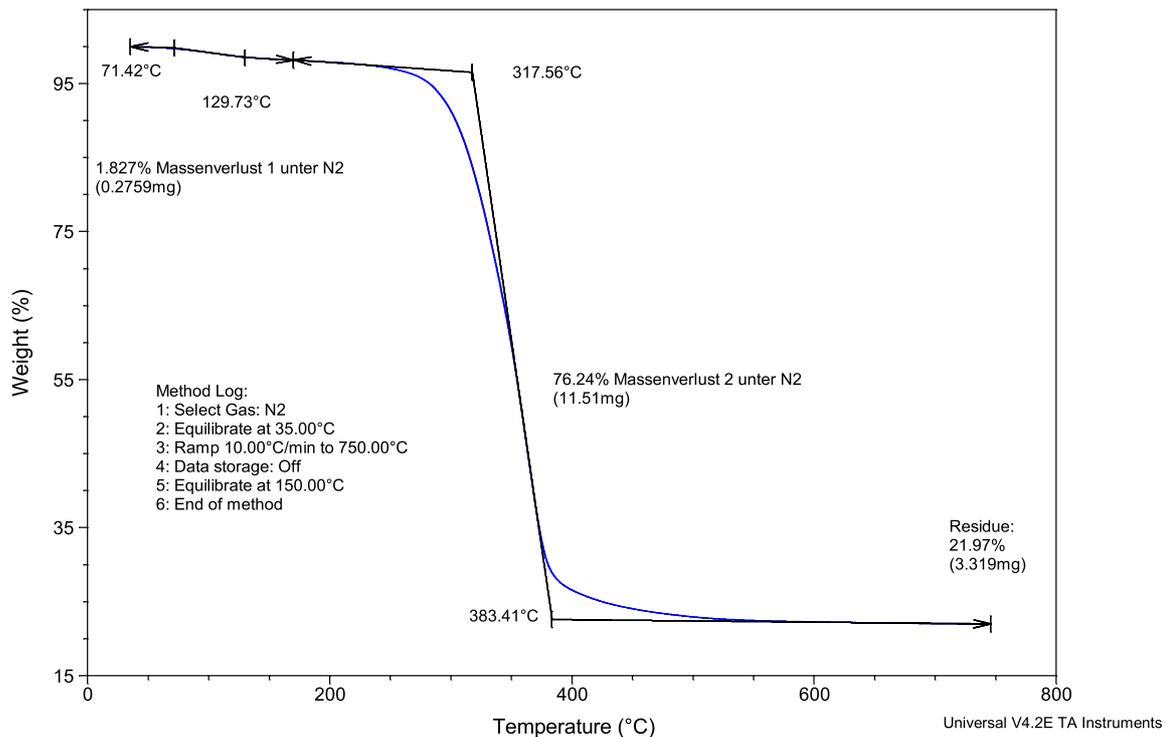
Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	Ionomergehalt	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
PUDI-011-I	200	0,0	4,0	266	19,3	135,0
SIPUD-016-I	200	20,0	4,0	47	44,3	122,4
PUDI-017-II	200	0,0	5,0	149	35,6	114,3
SIPUD-014-I	200	20,0	5,0	59	38,0	122,1
PUDI-013-I	172	0,0	4,0	59	-0,4	133,9
SIPUD-012-I	172	20,0	4,0	24	5,8	135,2

Die Charakterisierung soll anhand der Dispersion SIPUD-012-I erläutert werden. Wie in Abbildung 4.1.29 veranschaulicht, bleibt die Transparenz der Filme trotz des hohen Silikagehalts von 20,0 Gew.-% erhalten. Quantitative Transparenzmessungen wurden vom iLF Magdeburg durchgeführt. Diese bestätigen, dass durch den Einbau der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in die Polyurethanmatrix keine Beeinträchtigung der Transparenz erfolgt. In Abschnitt 4.2.2.2 wird detailliert auf die Ergebnisse eingegangen.



**Abbildung 4.1.29** Optische Veranschaulichung der ungetrübten Transparenz silikahaltiger PUD (a/b) aufgrund der homogenen Verteilung im Dünnschnitt des Polymerfilms (c).

Um zu prüfen, ob die zugegebene Menge  $\text{SiO}_2$ (DAPS)-Nanopartikel quantitativ im Polymerfilm auftaucht, wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) durchgeführt (Abbildung 4.1.30). Die Film-Proben wurden im Stickstoffstrom auf  $750\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, während die Gewichtsabnahme detektiert wurde. Es wurde ein Masseverlust von circa 80 % gemessen, dies entspricht dem kalkulatorischen Wert.



**Abbildung 4.1.30** TGA-Messung zur Bestimmung des Silikagehalts über den Restgehalt der Verbrennung.

Die hohe Transparenz des Filmes spricht für eine erfolgreiche homogene Verteilung der Silika-Nanopartikel in der Polymermatrix. Mit Hilfe des 60 nm Dünnschnitts der Probe (Abbildung 4.1.29) lässt sich gut die Ursache für die geringe Trübung erklären. Die Silika-Nanopartikel bilden nur vereinzelt Aggregate aus, die für eine Lichtstreuung sorgen, der Hauptteil liegt fein verteilt in der Probe vor.

### *Fazit:*

In Arbeitspaket 2 wurde abweichend vom Projektantrag aufgrund von Forschungsergebnissen aus Arbeitspaket 1 eine alternative Syntheseroute für silikahaltige PU-Dispersionen erfolgreich entwickelt. Die Zugabe der SiO<sub>2</sub>-Partikel im Dispergierschritt erwies sich als äußerst praktikabel. Darüber hinaus wurden verschiedene Funktionalisierungen der Silika-Partikel und deren Nachweis auf der Partikeloberfläche erprobt. Die für den geplanten Acetonprozess beste Funktionalisierung konnte mit DAPS erreicht werden. Weiterhin wurde geklärt, dass mit der Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel einige Vorteile einhergingen. So wurde die PU-Partikelgröße erheblich reduziert und Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen unterbunden. Es konnte gezeigt werden, dass mit der gewählten Methode eine schrittweise Steigerung des Silikagehalts bis zu 20 Gew.-% ohne eine Beeinträchtigung der Transparenz möglich war. Die homogene Verteilung der Nanopartikel in der PU-Matrix konnte anhand von Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Die Referenzsysteme aus Arbeitspaket 1 wurden erfolgreich in diesem Arbeitspaket mit Nanopartikeln modifiziert.

Von den modifizierten SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Partikeln wurden Muster an die Firma Diegel des projektbegleitenden Ausschuss zur internen Prüfung gesendet. Die Muster wurden firmeneigenen Rezepturen zugeführt und geprüft. Eine Verbesserung der Lackeigenschaften wurde von Diegel berichtet. Der detaillierte Bericht liegt den Anlagen bei.

### 4.1.3 AP LBF 3: Physikalisch trocknende Lacke für Hölzer: PUD mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln, Strategie II

In Arbeitspaket 3 soll die Silika-Partikelsynthese nicht extern, sondern in-situ erfolgen. Dazu werden im Präpolymersschritt die gleichen Silane, wie in Arbeitspaket 2, in das Hart- oder Weichsegment der wachsenden PU-Kette eingebaut. Die PU-Dispersionen werden analog zum Arbeitspaket 1 in Wasser dispergiert, um durch Zugabe von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) nachgeschaltet die SiO<sub>2</sub>-Synthese einzuleiten. Strategie II.A sieht den Einbau von Amino- und Thiol-Silanen im Hartsegment vor, während bei Strategie II.B Isocyanato- und Epoxy-Silane in das Weichsegment eingebaut werden (Abbildung 4.1.31).

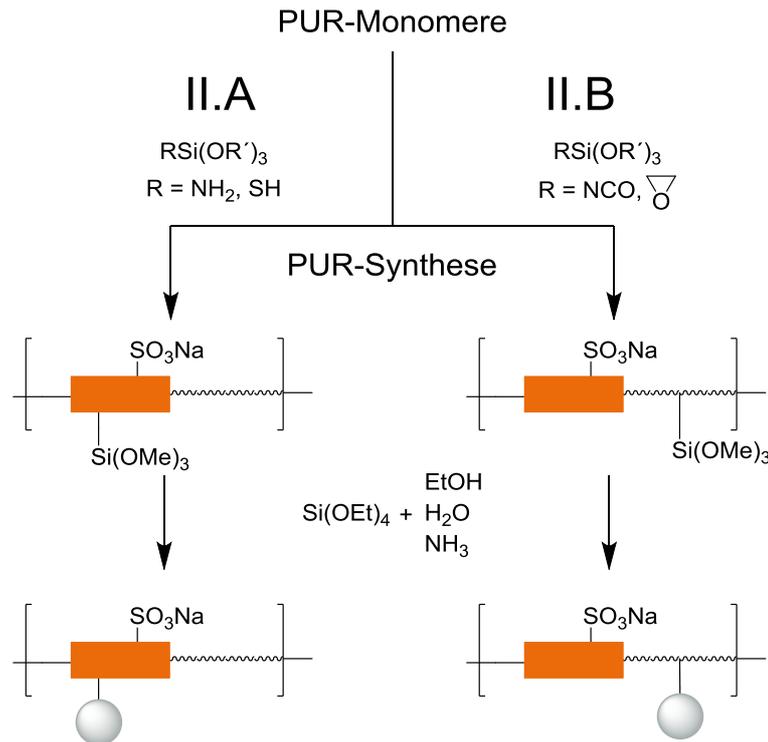


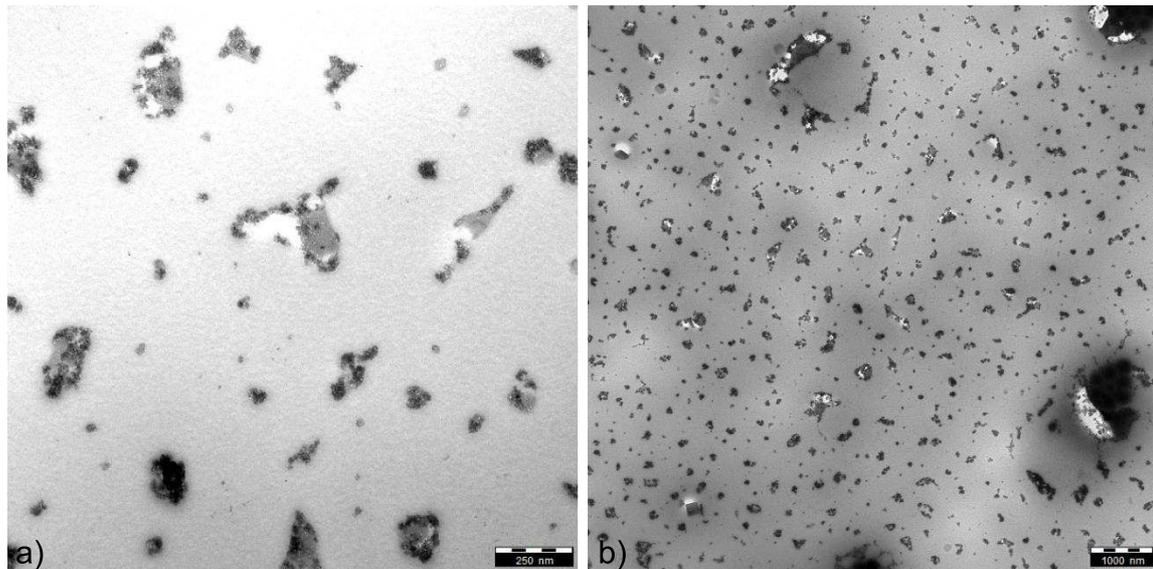
Abbildung 4.1.31 Darstellung der Strategie II zur in-situ Synthese silikahaltiger PUD.

Die Auswahl des Silanes fiel zunächst auf [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS), da die primäre und sekundäre Aminogruppe des Reagenzes eine Kettenfortpflanzung ermöglicht.

*Der Syntheseweg:*

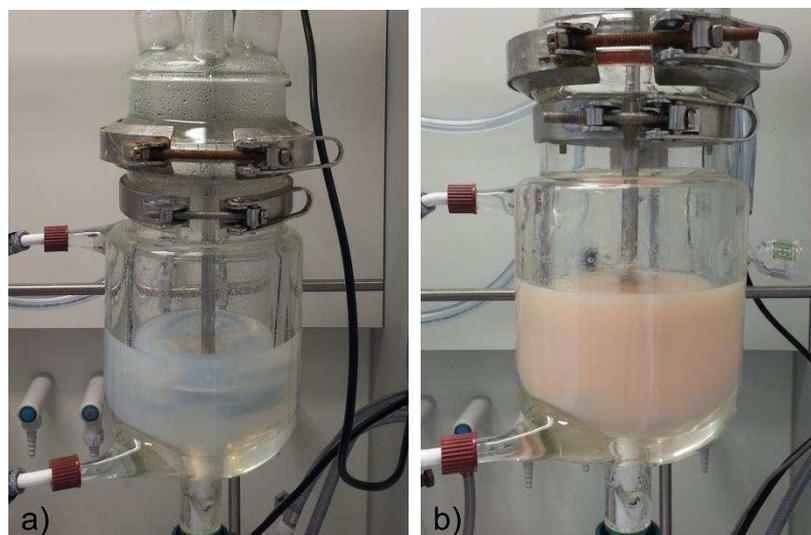
Das Präpolymer wurde aus Sigma Aldrich Polyester (OHZ 125) und Isophorondiisocyanat (IPDI) im NCO/OH-Verhältnis 1,4 aufgebaut. Die anschließende Kettenverlängerung gliedert sich in zwei Teilschritte aus. Zuerst wurde DAPS dem Präpolymer hinzugefügt, um Ankergruppen für die spätere Kondensation von TEOS im Polymer zu platzieren. Im Anschluss wurde in der Präpolymerphase durch Zugabe von TEOS die Keimbildung eingeleitet. Im nächsten Teilschritt erfolgte die reguläre Kettenverlängerung und Hydrophilierung mit EDA und AAS (4,0 Gew.-%). Im Verdünnungsschritt wurde behutsam 2,3 %iges ammoniakalisches Wasser verwendet, um die SiO<sub>2</sub>-Partikelbildung zu beschleunigen. Durch schrittweise Zugabe von TEOS sollten die Silika-Partikel stetig wachsen bis eine SiO<sub>2</sub>-Konzentration von 20 Gew.-%

erreicht war. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten ein unkontrolliertes Silikapartikelwachstum. Die Kondensation von TEOS lieferte zahlreiche unförmige Aggregate mit einem Durchmesser von mehr als 100 nm (Abbildung 4.1.32).



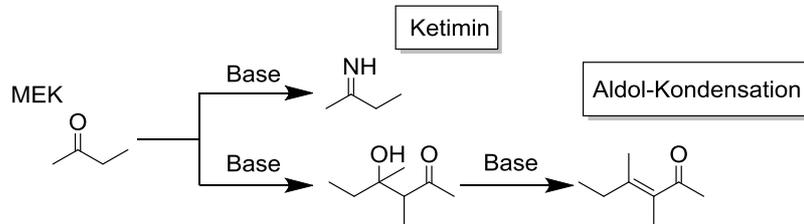
**Abbildung 4.1.32 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO<sub>2</sub>-Partikeln im PUD in Anwesenheit von Ammoniak.**

Die hervorragende Lagerstabilität der bisherigen Dispersionen aus Arbeitspaket 1 und 2 konnte bei den ammoniakalischen PU-Dispersionen nicht beobachtet werden. Die SiO<sub>2</sub>-Partikel konnten nicht Dispersion gehalten werden. Weiterhin wiesen sie schon nach einigen Stunden intensive Orangefärbungen auf (Abbildung 4.1.33), die im Verlauf eines Monats zu schwarz wechselte.



**Abbildung 4.1.33 Auswirkung des Ammoniaks auf PUD. a) Direkt nach dem Dispergierschritt; b) einige Stunden nach dem Dispergieren.**

Verantwortlich hierfür waren die Nebenreaktionen des Acetons. Ketone reagieren im basischen Milieu mit sich selbst in einer Aldol-Kondensation oder bilden mit dem Ammoniak ein Ketimin.



#### 4.1.34 Reaktionsschema der Nebenreaktion des Ammoniaks im Acetonprozess.

Da Nebenreaktionen durch die Base Ammoniak und die pH-Wert Erhöhung von 6,5 auf 10,0 hervorgerufen wurden, wurde in einem weiteren Experiment auf die Zugabe von ammoniakalischem Wasser im Verdünnungsschritt verzichtet. Der Prozess wurde unter gleichen Konditionen in Abwesenheit von Ammoniak wiederholt. Jedoch konnten keine stabilen Dispersionen erhalten werden, was eine unregelmäßige Kondensation von TEOS und das Sedimentieren der Aggregate zur Folge hatte. Unter elektronenmikroskopischer Analyse der Silikapartikel wird deutlich, dass Aggregate mehrerer Mikrometer entstanden sind (Abbildung 4.1.35). Während des Verfilmens sedimentieren die Aggregate und scheiden sich im unteren Bereich des Polymerfilms ab, so dass ein Effekt im Sinne des Projektes ausgeschlossen ist.

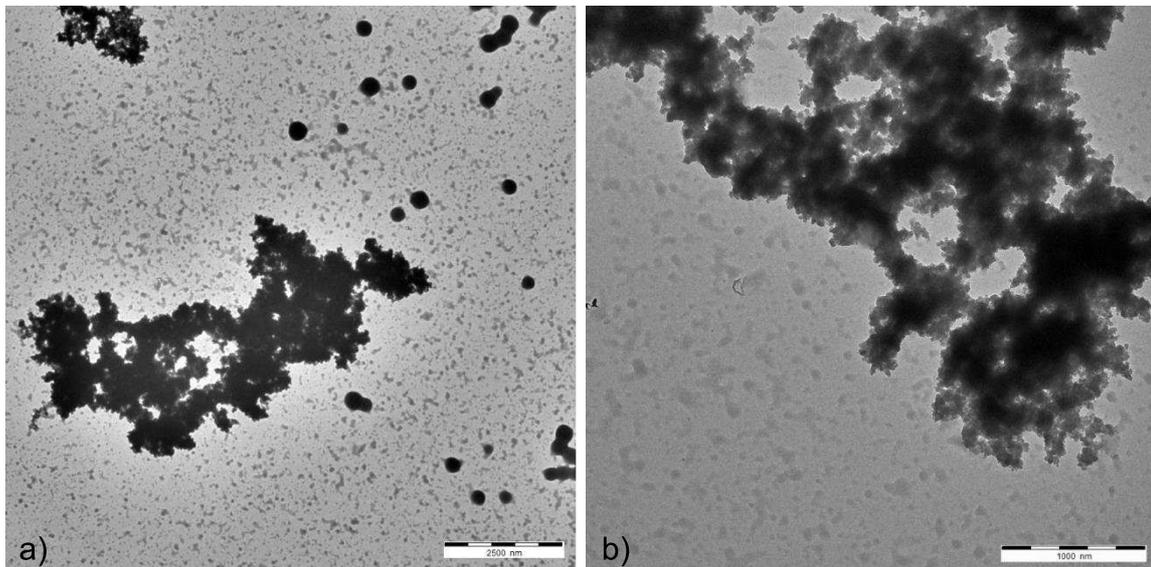


Abbildung 4.1.35 TEM-Aufnahme von in-situ hergestellten SiO<sub>2</sub>-Partikeln im PUD ohne Ammoniak.

#### Fazit:

Strategie II stellte sich als unpraktikabel heraus. Es traten ungeplante Nebenreaktionen bedingt durch den Ammoniak auf und beeinträchtigten die Stabilität der PU-Dispersionen. Der Prozess ist aus diesen Gegebenheiten nicht wie im Antrag beschrieben umsetzbar. Versuchsreihen mit unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen konnten folglich nicht durchgeführt werden.

Strategie I bietet gravierende Vorteile bezüglich der Synthesegestaltung. Die zugeführten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel werden in die Polymermatrix eingebaut, was Abscheidungen am Reaktionsgefäß vermeidet. Weiterhin kann die Silikapartikelgröße zuvor definiert eingestellt werden, so dass es zu keiner Trübung im Polymerfilm kommt.

#### 4.1.4 AP LBF 4: Chemisch härtende Lacke für Hölzer: 2K- und UV-PUD mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die erzielten Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeitspaketen werden in Arbeitspaket 4 auf chemisch härtende Lacke übertragen. Für 2K-Systeme werden freie OH-Gruppen im Polyurethanrückgrat eingebaut. Diese erlauben eine Vernetzung durch die Zugabe kommerzieller 2K-Härter. Für UV-härtende Dispersionen werden acrylathaltige Polyole einpolymerisiert. Die fertigen PU-Dispersionen werden mit Photoinitiatoren versetzt und können nach dem Verfilmen durch UV-Bestrahlung gehärtet werden. Die Implementierung der Amino-SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel erfolgt gemäß Strategie I des Arbeitspaketes 2 durch Zugabe im Verdünnungsschritt.

*2K-PU-Dispersionen:*

Vorgesehen war das „Endcappen“ der überschüssigen NCO-Gruppen nach dem Kettenverlängern und Hydrophilieren des Polyurethans mit Hydroxyalkylaminen. Wird bei einem NCO/NH<sub>x</sub>-Verhältnis von 1,1 beispielsweise 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Abbildung 4.1.36) verwendet, liegt die OHZ des PU-Films kalkulatorisch bei maximal 12 mg KOH/g. Die niedrige OHZ bietet für Vernetzer kaum Angriffspunkte, um ein engmaschiges Netzwerk aufzubauen. In der Synthese von hydroxyhaltigen PU-Dispersionen muss auf den Zeitpunkt geachtet werden, wann die funktionelle Gruppe eingeführt wird. Erfolgt der Einbau im Präpolymersschritt, so treten vorzeitige Vernetzungen auf und eine Dispersion kann nicht mehr gebildet werden. Aus diesem Grund musste die OH-Funktionalität im zweiten Reaktionsschritt eingeführt werden. Hierbei wurde der Kettenverlängerer Ethylendiamin (EDA) durch 1,3-Diamino-2-propanol (Abbildung 4.1.36) substituiert und mit dem Ionomer AAS zusammen eingesetzt.

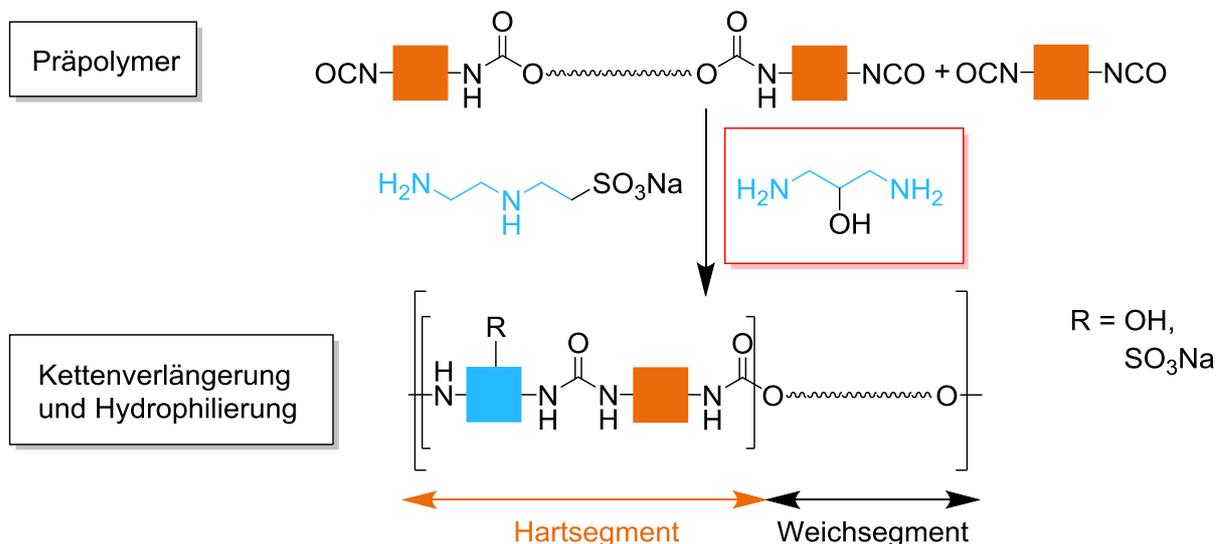


Abbildung 4.1.36 Erste Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.

Die Dispersionsbildung und die Verfilmung zeigten keine Unterschiede zur Referenzrezeptur. Die Partikelgröße von 42 nm lag geringfügig unter der Referenz. Eine Messung der OH-Gruppen nach Standardmethoden ergab eine OHZ von 32 mg KOH/g, diese liegt über der kalkulierten OHZ von 8 mg KOH/g. Dieses Messergebnis resultiert aus der unspezifischen Methode zur Bestimmung von OH-Gruppen, da nicht nur

Hydroxy-Gruppen, sondern auch Amine erfasst werden. So besitzt der Referenzfilm ohne den Einbau von zusätzlichen funktionellen Gruppen bereits eine gemessene OHZ von 7 mg KOH/g. Um die OHZ noch weiter steigern zu können, wurde die Synthese um einen Reaktionsschritt erweitert. Im Anschluss an die Bildung des Präpolymers, wurde mit 1,3-Diamino-2-propanol eine erste Kettenverlängerung durchgeführt. Die so entstandenen freien OH-Gruppen wurden mit einem Überschuss von 1,1 eq. Isophorondiisocyanat (IPDI) abgesättigt. So wurde jede OH-Gruppe in eine NCO-Gruppe überführt. Im Hydrophilierungsschritt wurde neben dem Ionomer AAS noch 1,2 eq. Pentaerythrit zugegeben (Abbildung 4.1.37). Dadurch konnte die Menge an OH-Gruppen ausgehend vom 1,3-Diamino-2-propanol verdreifacht werden. Rechnerisch ergibt sich eine OHZ von 29 mg KOH/g, der tatsächlich titrierte Wert liegt mit 53 mg KOH/g erwartungsgemäß leicht höher. Der OH-Gehalt sollte nun für Vernetzungen durch 2K-Härter ausreichend hoch sein.

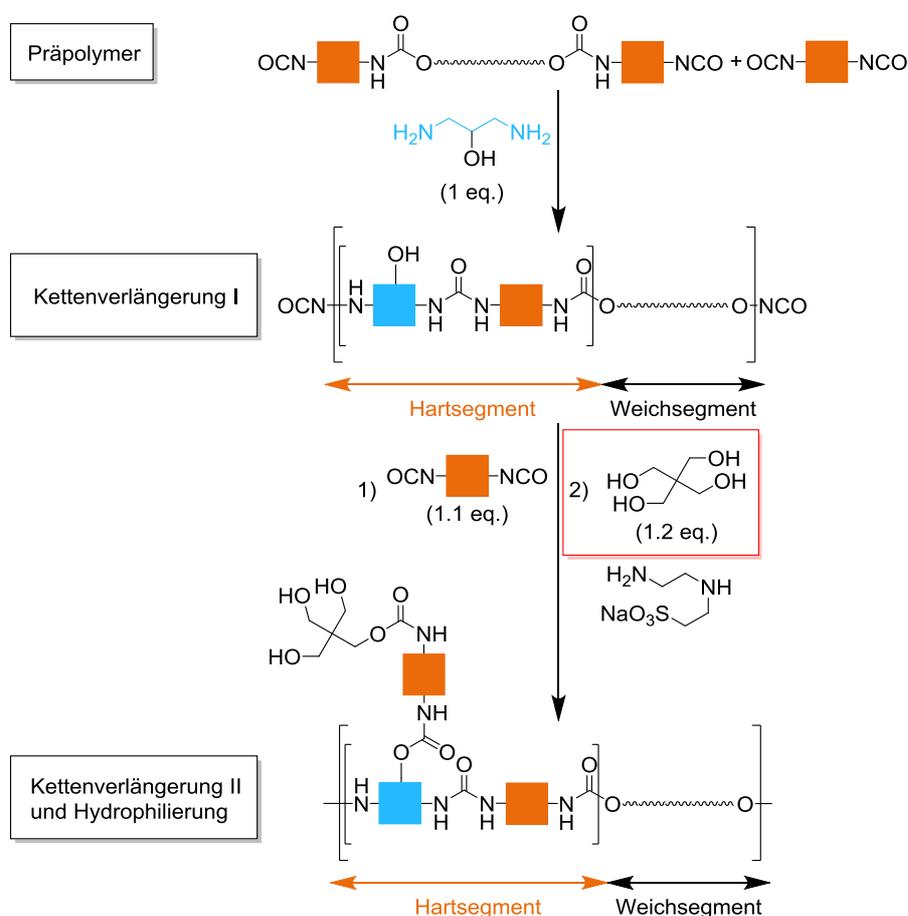


Abbildung 4.1.37 Zweite Steigerung der OH-Funktionalität von PUD-Filmen.

Vergleicht man die neue Methode für hydroxyhaltige PU-Dispersionen mit der Referenzrezeptur aus Arbeitspaket 1, wird eine deutliche Erhöhung des PU-Partikeldurchmessers von 54 nm auf 134 nm festgestellt (Abbildung 4.1.38). Die zusätzlichen OH-Gruppen sorgen demnach für eine Volumenzunahme der Polymerpartikel. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Durchmesser den Grenzwert für stabile Dispersionen nicht übersteigt. Um dies zu vermeiden wurde die silikaverstärkte Variante ausgehend von Referenzrezeptur PUDI-013-I hergestellt (Tabelle 4.1.10).

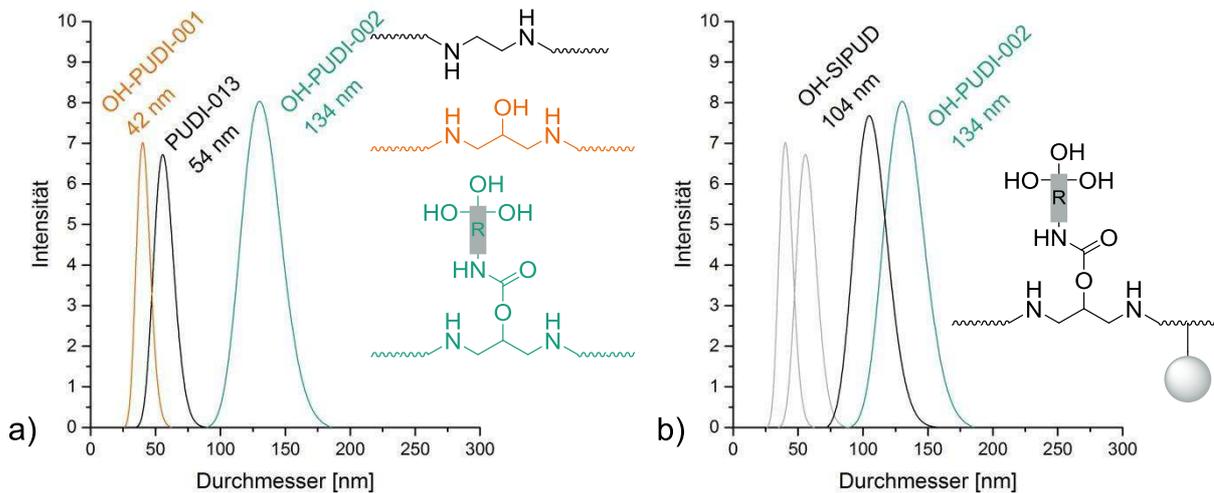


Abbildung 4.1.38 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der OHZ des PU-Films (a) und vom SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Gehalt (b).

Die Transparenz der hydroxyhaltigen PU-Filme wurde nach Abmischung mit 2K-Härtern vom iLF in Magdeburg bestimmt.

Tabelle 4.1.10 Übersicht der Eigenschaften von 2K-PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	OHZ Film	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
PUDI-013-I	172	0,0	0/ 7	59	-0,4	133,9
OH-PUDI-001-I	172	0,0	8/32	42	37,4	118,2
OH-PUDI-002-I	172	0,0	29/53	134	50,3	115,9
OH-SIPUD-001-I	172	20,0	-	104	11,4	129,7

**Fazit:**

Die ursprünglich geplante Synthesestrategie zu hydroxyhaltigen PU-Dispersionen wurde verworfen, da die Obergrenze der OH-Gruppen des PU-Films mit 12 mg KOH/g schnell erreicht war. Alternativ wurde erfolgreich eine neue Synthesestrategie entwickelt, die die OHZ auf 53 mgKOH/g erhöht. Ausgehend von dieser Route wurde eine lagerstabile silikahaltige 2K-PU-Dispersion hergestellt und dem iLF zur Additivierung und Aushärtung zur Verfügung gestellt.

**UVC-PU-Dispersionen:**

Für UV-Härtungen müssen Acrylatgruppen in das PU-Polymer eingebracht werden. Hierzu wurde auf die kommerziellen Polyesterpolyole Laromer PE 44 F (OHZ 80) und Laromer LR 8800 (OHZ 80) der BASF zurückgegriffen. Die Synthese erfolgte nach dem bekannten Verfahren aus den vorangegangenen Arbeitspaketen, wobei die acrylathaltigen Polyesterpolyole im Präpolymersschritt mit Desmophen 850 (OHZ 280), Sigma Aldrich Polyester (OHZ 125) und Isophorondiisocyanat (IPDI) zur Reaktion gebracht wurden. Um eine vorzeitige thermische Vernetzung der Acrylate zu vermeiden, wurde mit 100 ppm 4-Methoxyphenol stabilisiert. Kettenverlängerung,

Hydrophilierung und Verdünnung der Dispersion mit SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Dispersionen erfolgte analog zu Arbeitspaket 2.

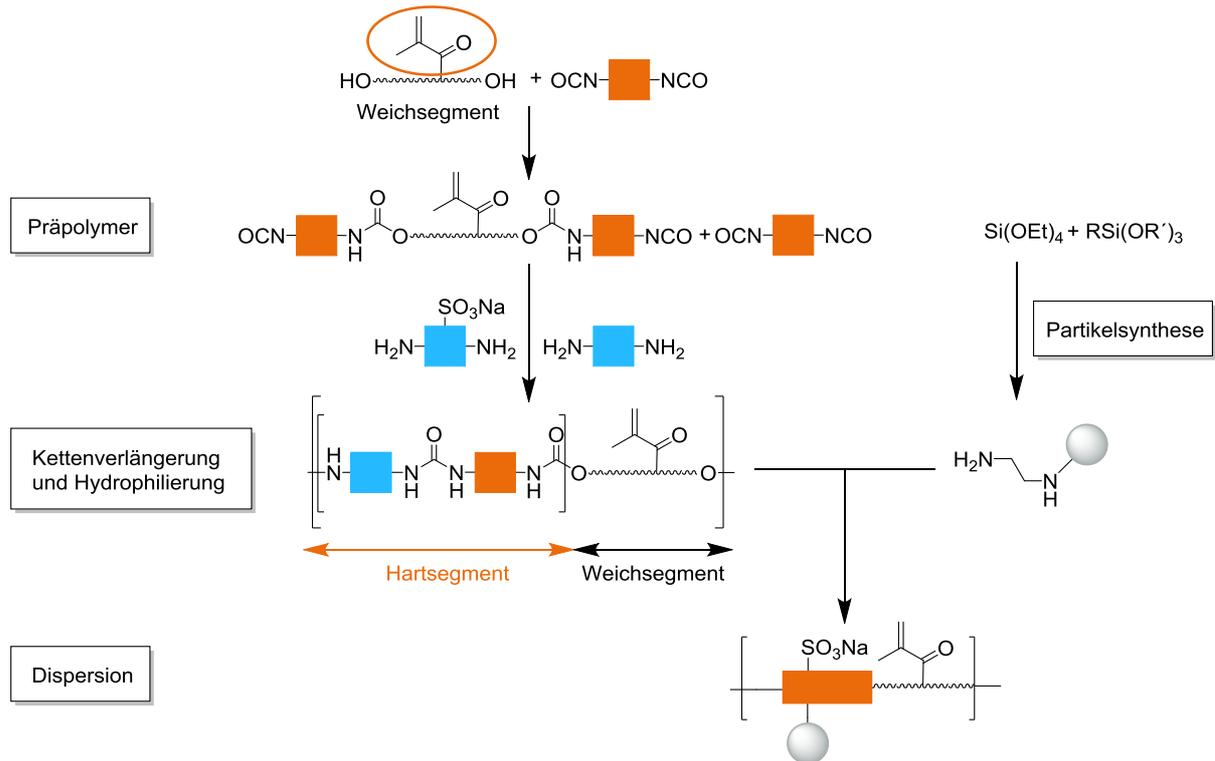


Abbildung 4.1.39 Reaktionsschema zur allgemeinen Synthese UVC-härtender PUD.

In weiteren Schritten wurde die Polyolzusammensetzung variiert, um deren Einfluss auf die Lackeigenschaften zu untersuchen. Dispersionen, die Laromer PE 44 F enthielten, konnten keine ausreichende Härte vorweisen, so dass die Projektpartner iLF keine aussagekräftigen Werte messen konnten und wurden somit nicht näher untersucht. Bessere Filmeigenschaften wurden durch Laromer LR 8800 erzielt. Dabei betrug der Anteil von Laromer LR 8800 in der Polyolmischung 35 Gew.-%, was für eine ausreichend hohe Acrylatdichte im PU-Film sorgt. Der hohe PU-Partikeldurchmesser von 304 nm konnte nur noch durch Zugabe der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Nanopartikel um 45 nm auf 259 nm reduziert werden. Die Dispersionen waren jedoch außergewöhnlich lagerstabil.

Tabelle 4.1.11 Übersicht der Eigenschaften von UVC-PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	Polyolzusammensetzung	SiO <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
UVC-PUDI-005-VI	173	SA/Des/LR8800 25/41/35	0,0	304	45,1	117,2
UVC-SIPUD-003-I	173	SA/Des/LR8800 25/41/35	20,0	259	51,4	120,3

Die Dispersionen wurden nach dem Verfilmen durch zwei unabhängige Verfahren auf Acrylat-Gruppen getestet. Mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) können hervorragend die eingebauten Acrylat-Gruppen detektiert werden. Die charakteristischen Protonensignale befinden sich zwischen 5,5 ppm und 6,5 ppm. Abbildung 4.1.40 stellt die NMR-Spektren vergleichend dar.

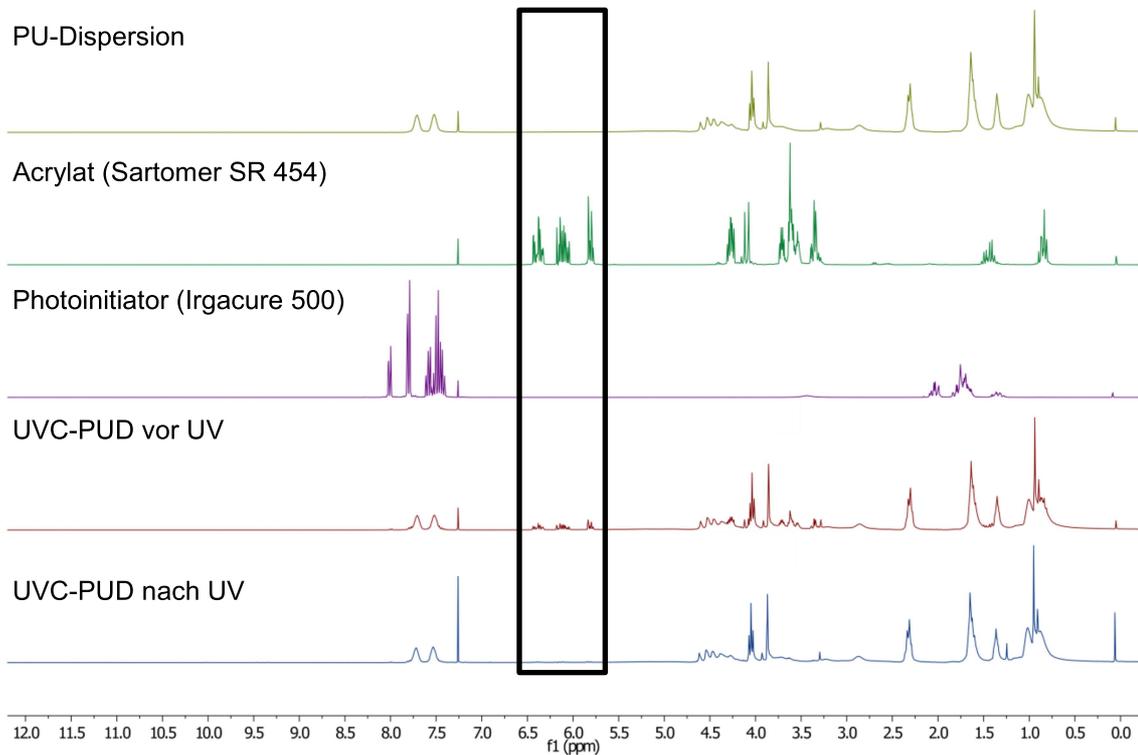


Abbildung 4.1.40 PUD und UVC-PUD im NMR-Vergleich vor und nach der UV-Härtung.

Die Referenzdispersion aus Arbeitspaket 1 und der Photoinitiator Irgacure 500 weisen im Bereich von 5,0 bis 7,0 keinerlei Signale auf. Betrachtet man dagegen ein beliebiges Acrylat, in diesem Fall Trimethylolpropantriacyrylat, können die charakteristischen Protonensignale in diesem Bereich ausfindig gemacht werden und erleichtern deren Identifikation im PU-Film. Abbildung 4.1.40 beweist, dass trotz thermischer Belastung von 80 °C während der Synthese des Präpolymers die Acrylat-Gruppen erhalten bleiben. Nach UV-Bestrahlung verschwinden die Signale erwartungsgemäß vollständig. Zusätzlich können Vernetzungen durch Acrylate thermisch induziert werden. Hierbei liefert der erste Heizzyklus der DSC-Messungen Aufschluss (Abbildung 4.1.41).

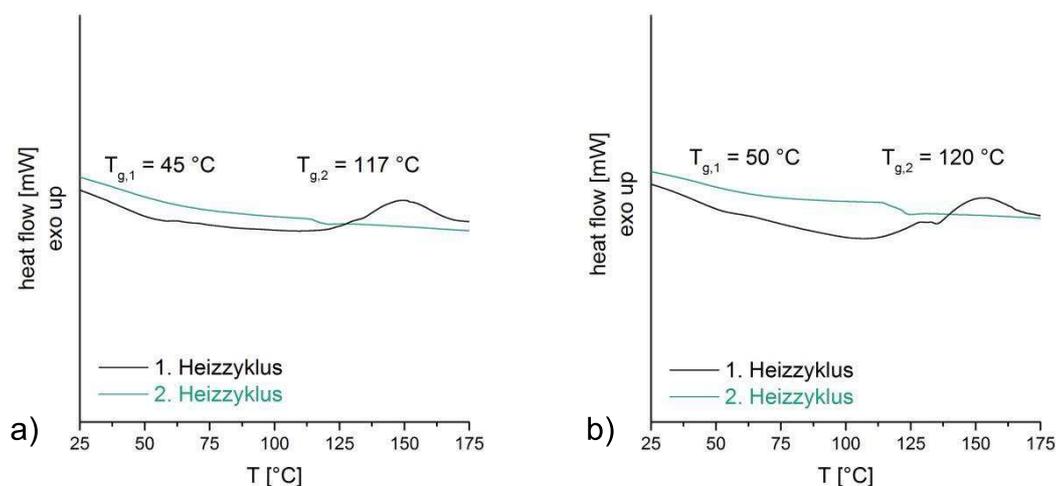


Abbildung 4.1.41 Thermisch induzierte Vernetzung in der DSC-Analyse. a) UVC-PUD; b) SiO<sub>2</sub>(DAPS)-haltige UVC-PUD.

Für UV-härtende PU-Dispersionen, mit und ohne SiO<sub>2</sub>-Partikel, ist ein exothermer Peak beginnend ab 125 °C zu erkennen. Im zweiten Heizzyklus dagegen kann eine exotherme Reaktion nicht beobachtet werden, so dass es sich um eine thermisch induzierte Vernetzung des PU-Films handeln muss. Die Kontrolle der Filmmorphologie erweist sich als positiv. Wie in Abbildung 4.1.42 gezeigt verteilen sich die SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Partikel sich besonders homogen im PU-Film, was sich in einer ungeminderten Transparenz widerspiegelt.

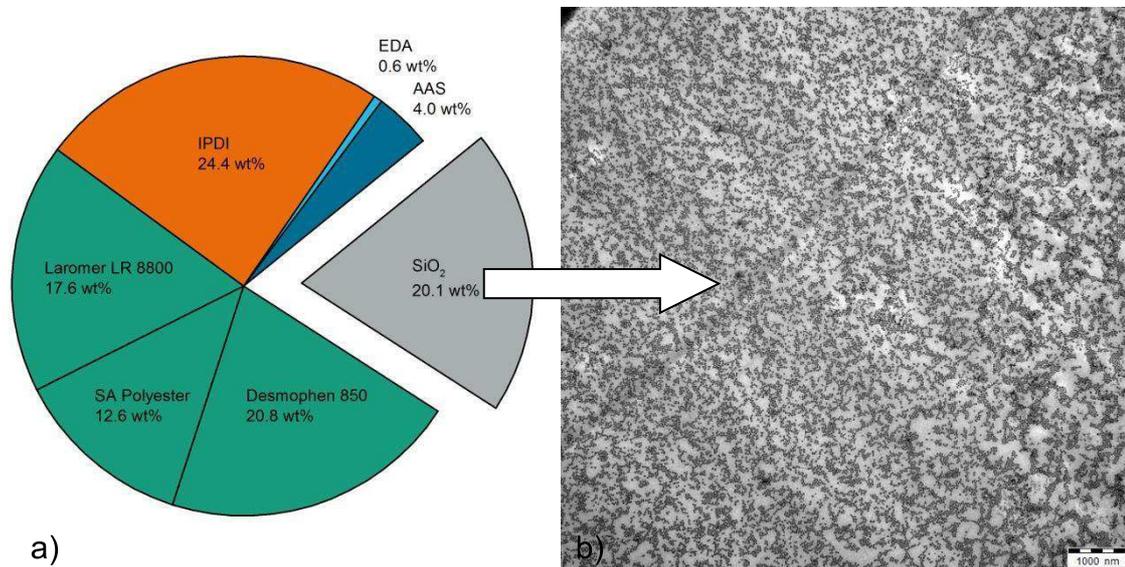


Abbildung 4.1.42 a) Masseanteile der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-haltigen UVC-PUD; b) 50 nm Ultramikrotomschnitt der PUD im TEM.

#### Fazit:

Ein geeignetes Polyolgemisch aus Sigma Aldrich Polyester, Desmophen 850 und Laromer LR 8800 wurde gefunden und unter Erhalt der Acrylat-Gruppen erfolgreich in eine stabile Dispersion überführt. Zur Kontrolle wurden die Acrylat-Gruppen durch NMR-Spektroskopie und DSC-Messungen nachgewiesen. Weiterhin konnte eine äußerst homogene Verteilung der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Nanopartikel in der Polymermatrix festgestellt werden. Die hergestellten stabilisierten Dispersionen wurden vom iLF Magdeburg mit Initiatoren versehen, appliziert, UV-gehärtet und geprüft.

#### 4.1.5 AP LBF 5: Chemisch härtende Lacke für Kunststoffe:

##### 2K- und UV-PUD mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln auf Basis von Polycarbonatpolyolen

Die Synthesestrategien für 2K- und UVC-PU-Dispersionen werden in Arbeitspaket 5 auf Dispersionen auf Basis von Polycarbonaten übertragen. Die Präpolymermischung wird um kommerzielle Polycarbonatpolyole erweitert. Für 2K-Systeme wird die Strategie aus dem vorangegangenen Arbeitspaket 4 verwendet. Für UV-härtende Dispersionen werden acrylathaltige Polyesterpolyole beigemischt, um den Gehalt an Doppelbindungen für eine UV-Härtung sicherzustellen. Die Zugabe der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Nanopartikel erfolgt gemäß Strategie I (Arbeitspaket 2).

##### *2K/UVC-PC-PU-Dispersionen:*

Die verwendeten Anteile der Präpolymermischung setzen sich aus 37 Gew.-% Desmophen 850 (OHZ 280) und 63 Gew.-% Desmophen C 1100 (OHZ 109) und wurden mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,4 mit Isophorondiisocyanat (IPDI) umgesetzt. Die angestrebte mittlere OH-Zahl von 172 kann nur durch einen Anteil an Desmophen 850 erreicht werden. Die Kettenverlängerung und Hydrophilierung erfolgte gewohnt mit EDA und AAS (4,0 Gew.-%). Die so generierte Basisrezeptur für polycarbonathaltige PU-Dispersionen lieferte einen Partikeldurchmesser von 116 nm und eine Glasübergangstemperatur des Weichsegmentes von -3,9 °C. Die Einführung der Hydroxygruppen erfolgte analog zu Arbeitspaket 4 durch den Kettenverlängerer 1,3-Diamino-2-propanol und der anschließenden Umsetzung mit IPDI und Pentaerythrit. Die kalkulierte OH-Zahl für eine 2K-Vernetzung des PU-Films beträgt 29 mg KOH/g. Die Glasübergangstemperatur des Weichsegmentes liegt bei 11 °C und wird durch die Erhöhung des OH-Gehaltes nicht maßgeblich beeinflusst. Der Durchmesser der PU-Partikel steigt methodenbedingt von 104 nm auf 199 nm (Abbildung 4.1.43), was jedoch nicht zur Sedimentation der Dispersion führt.

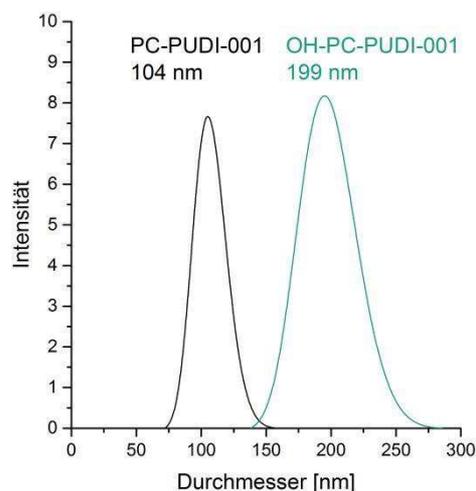


Abbildung 4.1.43 Abhängigkeit des Partikeldurchmessers durch Steigerung der OHZ eines PC-PUD.

Aufgrund der außerplanmäßig zeitintensiven Rezepturfindung aus Arbeitspaket 1 wurden SiO<sub>2</sub>-haltige polycarbonatbasierte PU-Dispersionen während der Projektlaufzeit nicht intensiv verfolgt. Weiterhin waren für jede verwendete Polyolkomponente und Polyolmischung einzelne Optimierungsschritte notwendig, da keine Verallgemeinerung

der Synthesebedingungen existiert. Ebenso konnten keine kommerziellen acrylathaltigen Polycarbonate erworben werden, so dass das Arbeitspaket 5 nicht vollständig bearbeitet werden konnte. Die generelle Synthese der PU-Dispersionen wurde jedoch erfolgreich nachgewiesen. Auf eine Rezepturentwicklung von acrylathaltigen Polyesterpolyolen und Polycarbonaten wurde im Sinne der Teilnehmer des projektbegleitenden Ausschuss verzichtet. Aufgrund des höheren Interesses an Holzbeschichtungen im Ausschuss wurde der Fokus auf die Arbeitspakete 1-4 gelegt.

Tabelle 4.1.12 Übersicht der Eigenschaften von PC-PUD.

Experiment	OHZ [mg KOH/g]	Polyolzusammen- setzung	Kettenverlängerer	Durchmesser [nm]	T <sub>g1</sub> [°C]	T <sub>g2</sub> [°C]
PC-PUDI-001-I	172	Desmophen 850 & C 1100 37/63	EDA	116	-3,9	115,3
OH-PC-PUDI- 001-I	172	Desmophen 850 & C 1100 37/63	1,3-Diamino-2- propanol	199	11,1	113,8

*Fazit:*

Ein schlichtes Substituieren der Polyesterpolyole durch Polycarbonate ist ohne eine Rezepturentwicklung nicht möglich, da nicht sichergestellt ist, dass die gewählten Polyole auch ein ähnliches Verhalten bezüglich Reaktivität oder Dispergierbarkeit zeigen. Allerdings erwies sich die Strategie aus Arbeitspaket 4 zum Einbau von Hydroxygruppen als äußerst praktikabel. Sie konnte auf das System aus Arbeitspaket 5 übertragen werden. Eine Rezepturentwicklung für UV-härtende polycarbonathaltige PU-Dispersionen konnte aufgrund mangelnder Ausgangsstoffe nicht vorangetrieben werden und wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern vernachlässigt.

**4.1.6 AP LBF 6&7: Bestimmung der Partikel- und Filmmorphologien**

Die Morphologien wurden bereits in den einzelnen Arbeitspaketen besprochen. Die beste Verteilung von Silika-Nanopartikeln konnte durch die Funktionalisierung mit DAPS und ihrer Zugabe im Verdünnungsschritt erreicht werden. Die PU-Matrix nimmt diese hervorragend auf, was zu einer homogenen Verteilung der Partikel im PU-Film führt. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der ungetrübten Transparenz trotz eines Silika-Gehalts von 20,0 Gew.-% der Filme wieder. Auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde fortlaufend in den Arbeitspaketen eingegangen.

#### 4.1.7 Zusammenfassung der Arbeitspakete LBF

Bei der Entwicklung einer Basisrezeptur für die Binder, die als Startpunkt für die weiteren Untersuchungen diente, konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Eigenschaften der PU-Dispersion und des resultierenden PU-Films durch die Variation der Parameter gezielt durchgeführt werden kann. Die besten Resultate konnten dabei mit einer Polyesterpolyolmischung aus Desmophen 850 und dem Sigma Aldrich Polyester in einer Umsetzung von Isophorondiisocyanat (IPDI) mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,4 und einem Ionergehalt von 4,0 bzw. 5,0 Gew.-% erreicht werden. Mit dieser Rezeptur wurden lagerstabile PU-Dispersionen erhalten, die für die folgenden Arbeitspakete als Referenzmaterial dienen.

Um die Silikapartikel, die die Kratzfestigkeit der Lacke verbessern sollen, an die Polymermatrix anzubinden, wurden deren Oberflächen funktionalisiert. Kontrollexperimente zeigten, dass hierfür Amino- und Thiol-Gruppen geeignet sein können. Epoxid-Gruppen waren unter den gewählten Bedingungen nicht ratsam, da die Ringöffnung zum Alkoholamin beobachtet wurde. (2-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MTS) und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTES) sind als Funktionalisierungsreagenzien generell denkbar, wurden aber aufgrund ihrer Monofunktionalität nicht eingesetzt. Um die Silikapartikel in die Polymerketten einzubauen, wurde deshalb [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilan (DAPS) als bifunktionelles Reagenz gewählt. Der Erfolg der Funktionalisierung konnte mit verschiedenen Nachweisreagenzien gezeigt werden.

Als besonders Vorteilhaft erwies sich die Zugabe der SiO<sub>2</sub>-Partikel im Dispergierschritt des Acetonprozesses zur Herstellung der Silika-modifizierten Dispersionen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass mit der Funktionalisierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel einige Vorteile einhergingen. So wurde die PU-Partikelgröße erheblich reduziert und Ablagerungen an den Reaktionsgefäßen unterbunden. Darüber hinaus konnte mit der gewählten Methode eine schrittweise Steigerung des Silikagehalts bis zu 20 Gew.-% ohne eine Beeinträchtigung der Transparenz erzielt werden. Die homogene Verteilung der Nanopartikel in der PU-Matrix wurde mit transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen.

In einer alternativen Strategie wurden die Silikapartikel nicht separat hergestellt und funktionalisiert sondern in situ bei der Herstellung der Dispersionen erzeugt. Dieses Verfahren stellte sich als unpraktikabel heraus, da ungeplante Nebenreaktionen durch den Ammoniak bedingt auftraten und die Stabilität der PU-Dispersionen beeinträchtigt wurde. Der Prozess ist aus diesen Gegebenheiten nicht umsetzbar.

Um PU-Dispersionen für 2K-Lacke mit hoher Vernetzungsdichte zu erhalten, wurden bei der Herstellung der PU-Dispersionen als Kettenverlängerer 1,3-Diamino-2-propanol sowie Pentaerythrit eingesetzt. Mit dieser neuen Synthesestrategie gelang die Herstellung lagerstabiler 2K-PU-Dispersionen mit einer OHZ von 53 mgKOH/g.

Für die Herstellung UV-vernetzbarer Lacke stellte sich ein Polyolgemisch aus einem Polyol von Sigma Aldrich, Desmophen 850 und Laromer LR 8800 als besonders geeignet heraus. Unter Erhalt der Acrylat-Gruppen konnte damit erfolgreich eine stabile Dispersion erhalten werden. Zur Kontrolle wurden die Acrylat-Gruppen durch NMR-

Spektroskopie und DSC-Messungen nachgewiesen. Weiterhin konnte eine äußerst homogene Verteilung der SiO<sub>2</sub>(DAPS)-Nanopartikel in der Polymermatrix festgestellt werden.

Ein schlichtes Substituieren der Polyesterpolyole durch Polycarbonate für die Herstellung von Bindern für Kunststoffbeschichtungen ist ohne eine Rezepturenentwicklung nicht möglich, da nicht sichergestellt ist, dass die gewählten Polyole auch ein ähnliches Verhalten bezüglich Reaktivität oder Dispergierbarkeit zeigen. Allerdings erwies sich die Strategie aus Arbeitspaket 4 zum Einbau von Hydroxygruppen als äußerst praktikabel. Sie konnte auf das System aus Arbeitspaket 5 übertragen werden. Eine Rezepturenentwicklung für UV-härtende polycarbonathaltige PU-Dispersionen konnte aufgrund mangelnder Ausgangsstoffe nicht vorangetrieben werden und wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern nicht verfolgt.

Somit konnten für alle Lacksysteme, die für die Teilnehmer des Projektbegleitenden Ausschusses von besonderer Relevanz waren, (physikalisch trocknende, 2K- und UV-härtende Holzbeschichtungen) geeignete Binder mit und ohne Silikapartikel hergestellt werden, die vom iLF zu Lacken formuliert wurden. In allen Fällen wurden lagerstabile Dispersionen erhalten, die nach der Verfilmung eine gleichmäßige und agglomeratfreie Verteilung der Silikapartikel aufwiesen. Die entwickelten Verfahren sind dazu geeignet, von Bindemittelherstellern in die Praxis übertragen zu werden.

## 4.2 Arbeitspakete iLF

### 4.2.1 AP iLF 1 - Kommerziell verfügbare Lacke und deren Modifizierung mit kommerziell verfügbaren SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

*Hinweise:*

- 1) Während der Projektlaufzeit erfolgte die Ausgründung der Forschungsstelle 4 (Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH) aus der Forschungsstelle 2 (Institut für Lacke und Farben e.V.) und die Übernahme aller FuE-Arbeiten der Fst. 2 durch die Fst. 4.
- 2) Bei der Antragstellung war es seinerzeit zu unterschiedlichen Gliederungssystemen in der Projektbeschreibung und im Balkenplan gekommen. Beide Gliederungen beschreiben unter verschiedenen Blickwinkeln dasselbe Arbeitsprogramm. In diesem Bericht wird die Gliederung gemäß Balkenplan zugrunde gelegt, weil sich die logische Abfolge der Arbeiten hiermit besser darstellen lässt.
- 3) Alle in diesem Projekt angewandten Prüfungen wurden gemäß den im Anhang zugeordneten Normen und speziellen Prüfbedingungen durchgeführt.
- 4) Im Anhang werden auch alle Abkürzungen erklärt, welche nicht in Normen oder in der naturwissenschaftlichen Lehre festgelegt sind.

Das Hauptziel des Projektes bestand für die Fst. 2/4 darin, zu untersuchen, ob sich mit den in der Fst.1 (Fraunhofer LBF, Darmstadt) neu entwickelten und hergestellten Polyurethandispersionen, welche kovalent an die Polymermatrix gebundene Silica-Nanopartikel (nP) enthalten, auf den Substraten Eiche, Kiefer, Polycarbonat (PC) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) Beschichtungen mit höheren Mikrokratzfestigkeiten als mit kommerziell verfügbaren Lacken (kvL) und auch ggü. nachträglich mit nP verstärkten kvL darstellen lassen.

Die kvL, die nP-haltigen kvL und die finalen Lackformulierungen mit den neuen Polyurethandispersionen sowie die Beschichtungen der kvL, der nP-kvL und der finalen Lackformulierungen auf PC und ABS sollten von der Fst. 2/4 komplex charakterisiert werden.

Darüber hinaus wurden methodische Auswertungen der erhaltenen Ergebnisse zur Bewertung von Beschichtungsschädigungen durch Mikrokratzer durchgeführt.

Weiter gehende Untersuchungen auf Holz und Holzwerkstoffen waren durch die Fst. 3 auszuführen. Hierfür hatte die Fst. 2/4 Versuchsmaterialien bereitgestellt.

#### 4.2.1.1 Durchgeführte Arbeiten

Im AP 1 der Fst. 2 wurden kommerziell verfügbare Lacke (kvL) ohne und mit nachträglicher Modifizierung mit kommerziell verfügbaren nP (oberflächenbehandelte pyrogene Kieselsäuren) und damit hergestellte Beschichtungen für die im Projekt vorgesehenen Applikationen (s. Abschnitt 1) untersucht.

Dazu wurden von Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses (pbA) die in Tabelle 4.2.1 aufgelisteten Lacke zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 4.2.1 Kommerziell verfügbare Lackmuster kvL.**

Substrate	Lacktyp	Musterbezeichnung
Eiche und Kiefer (1)	1K-Wasserlack	A, A2, B, C
Eiche und Kiefer (1)	wässriger 2K-PU-Lack	D, D2, E
Eiche und Kiefer (1)	lösemittelhaltiger 2K-PU-Lack	F, G, G2, K
Eiche und Kiefer (1)	wässriger UV-Lack	I
Eiche und Kiefer (1)	lösemittelfreier UV-Lack	J
PC und ABS	1K-Wasserlack	NK, OK
PC und ABS	lösemittelhaltiger 2K-PU-UV-dual-cure-Lack	LK
PC und ABS	lösemittelfreier UV-Lack	MK

(1) jeweils beidseitig furnierte Spanplatte / Kronoflooring GmbH, Lampertswalde

Die Modifizierung der Lacke mit 4% nP bzgl. nichtflüchtiger Anteile der nP-freien Lacke wurde nach dem Stand der Technik durch Anreicherung mit Dispermat und Perlmühle durchgeführt. Dazu wurden den Wasserlacken 15% Disperbyk 2010, den lösemittelhaltigen Lacken 15% Disperbyk 2155 und den lösemittelfreien UV-Lacken 15% Dipebyk 180 (jeweils bzgl. der nP) zugesetzt. Einige Wasserlacke mussten (entgegen den Erwartungen) nach dem Dispergierprozess mit einer Verdickerlösung (Mischung aus Wasser, einem mittel- und einem hochscherverdickenden Rheologieadditiv) nachverdickt werden. Wasserlacke, deren Viskosität nach dem nach dem Einarbeiten der nP zu stark angestiegen war, wurden mit Wasser und stark verdickte lösemittelhaltige Lacke mit dem vom Hersteller gelieferten Verdüner bzw. mit n-Butylacetat rückverdünnt.

Zur Bezeichnung der nP-haltigen Lacke wurden der Musterbezeichnung des jeweiligen Ausgangslackes die Zeichen „nP-“ vorangestellt (z.B.: ohne nP: A ---> mit nP: nP-A).

An den nP-freien und nP-haltigen Lacken wurden folgende Eigenschaften ermittelt (angewandte Normen s. Anhang):

Viskosität bei  $1 \text{ s}^{-1}$  und bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  (aus Fließkurven), Lichttransmissionsgrad (5 mm,  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und Oberflächenenergie (polarer und dispersiver Anteil) der Flüssiglacke durch Kontaktwinkelmessung auf definierten Untergründen und Auswertung mit einer umgekehrten Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Methode.

Die nP-freien und nP-haltigen Lacke wurden nach Herstellervorschrift auf die für die Applikation vorgesehenen Substrate (Eiche und Kiefer bzw. PC und ABS) appliziert.

An allen Beschichtungen auf Holz und Kunststoff wurden der Trockengrad, die Haftung, die Mikrokratzfestigkeit mit Auswertung des Glanzverlustes, die Ritzhärte und die Abriebfestigkeit (mit Taberabraser) bestimmt.

Zusätzlich wurde auf PC die Mikrokratzfestigkeit mit Auswertung der Haze- und Clarity-Änderung, auf Eiche und ABS die Oberflächenenergie, auf Kiefer und PC die Chemikalienbeständigkeit gegen saure und basische wässrige Lösungen sowie gegen Motorenöl, auf PC eine spezielle Prüfung der Abriebfestigkeit (Taber Abraser mit Auswertung der Haze-Änderung) und auf ABS die Farbabweichung ggü. dem Untergrund und die Bewitterungsstabilität (QUV UV-B-Betauungs-Zyklus) ermittelt.

Die Holzlacke wurden analog den Hölzern zusätzlich zum Messen der Trockenschichtdicke, der Flexibilität und der Filmhärte auf standardisierte, chromatierte Aluminium-Prüfbleche (Q-Panel AL-36) und zum Auswerten der Mikrokratzfestigkeit (mittels Haze- und Clarity-Messung) auf Glas appliziert.

Die Kunststofflacke wurden neben der Applikation auf PC und ABS wie auf diesen Untergründen zum Messen der Trockenschichtdicke und der Flexibilität auf standardisierte Aluminium-Prüfbleche (Q-Panel AL-36) appliziert.

#### **4.2.1.2 Ergebnisse**

##### **4.2.1.2.1 Holzlacke**

Die verarbeitungsfertigen kvL hatten sehr unterschiedliche Fließeigenschaften. Es wurden für die kvL Viskositäten von 108 mPas bis 2984 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 32 mPas bis 512 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $1000 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Alle kvL weisen ein stark scherverdünnendes Fließverhalten auf.

Für die nP-kvL wurden Viskositäten von 263 mPas bis 6080 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 85 mPas bis 585 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $1000 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Das Einarbeiten von 4% der nP führte nur zu einer vertretbar geringen Viskositätserhöhung. Beispielhaft für das oben beschriebene Fließverhalten werden die Viskositätsmesswerte der Wasserlacke in Abbildung 4.2.1 dargestellt.

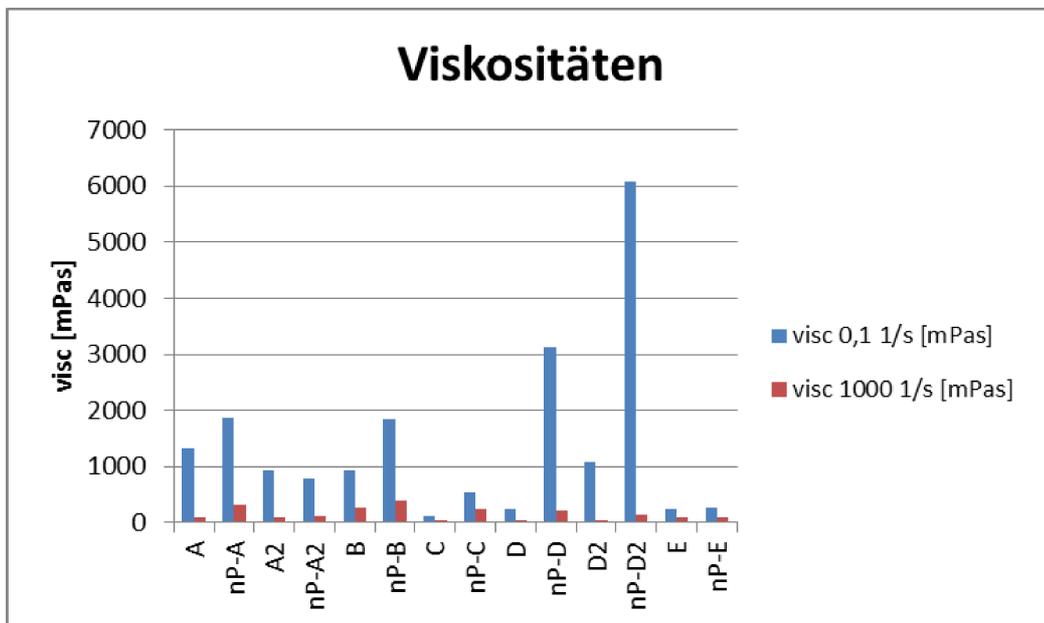


Abbildung 4.2.1 Viskositäten kommerziell verfügbarer Wasserlacke.

Die Kontaktwinkel der industriell hergestellten Holzlacke auf Glas waren überwiegend relativ niedrig (22 ° bis 47 °). Die nP-Modifizierung bewirkte eine Erhöhung der Kontaktwinkel (29° bis 90°). Bei keinem Lacksystem wurden Benetzungsprobleme bei der Applikation auf den im Abschnitte 4.2.1.1 genannten Untergründen festgestellt.

Die Lichtabsorption der Flüssiglacke wurde durch die nP-Modifizierung nur geringfügig beeinflusst (kvL ohne nP: A = 0,6% bis 66,6%, nP-kvL: A = 3,7% bis 79,3%). Das ließ erwarten, dass die Transparenz der nP-haltigen Beschichtungen auch nur geringfügig beeinflusst würde. Dies wurde auch für fast alle Systeme durch die Transmissionsmessungen an den gehärteten Beschichtungen auf Glas bestätigt (nP-bedingte Größenordnung der Transmissionsänderung: -6,3% bis + 2,8%, eine Ausnahme - 43,8%, der Haze-Änderung: -17,2% bis +5,5%, eine Ausnahme 50,1% und der Clarity-Änderung: -16,4% bis +9,7%, eine Ausnahme -70,0%). Die große Spannweite der Lichtabsorption der Flüssiglacke ist auf die gemeinsame Betrachtung wässriger Dispersionen und lösemittelhaltiger sowie lösemittelfreier Systeme zurückzuführen.

An den nach Herstellervorschrift auf Eiche und Kiefer applizierten und gehärteten kvL und nP-kvL wurden für die Muster A bis E nach 4 h Trockengrade von 4 bis 7 bestimmt. Für die 2K-PU-Lacke G, nP-G, G2, nP-G2, K und nP-K lagen die Trockengrade nach 4 h bei 2 bis 3. Nach 16 h wurde auch für diese Beschichtungen der Trockengrad 7 erreicht.

Die Trockenschichtdicken auf AL-36-Prüfblechen lagen je nach Applikationsvorschrift (hier nach 1-, 2- oder 3-schichtigem Lackauftrag) bei 40 µm bis 200 µm.

Die Haftung der Beschichtung auf den Hölzern war überwiegend ausgezeichnet (Gitterschnittwert Gt. = 0), in Ausnahmefällen sehr gut bis gut (Gt. = 1 bis 2).

Auf Q-Panel AL-36 wurden je nach Lacktyp unabhängig vom nP-Gehalt sehr unterschiedliche Flexibilitäten (Tiefungswerte überwiegend: 7 mm bis 10 mm mit

Ausnahme der Lacke F, nP-F, J und nP-J: 1,5 mm bis 4 mm) festgestellt. Beispielhaft sind die Tiefungswerte in Abbildung 4.2.2 dargestellt.

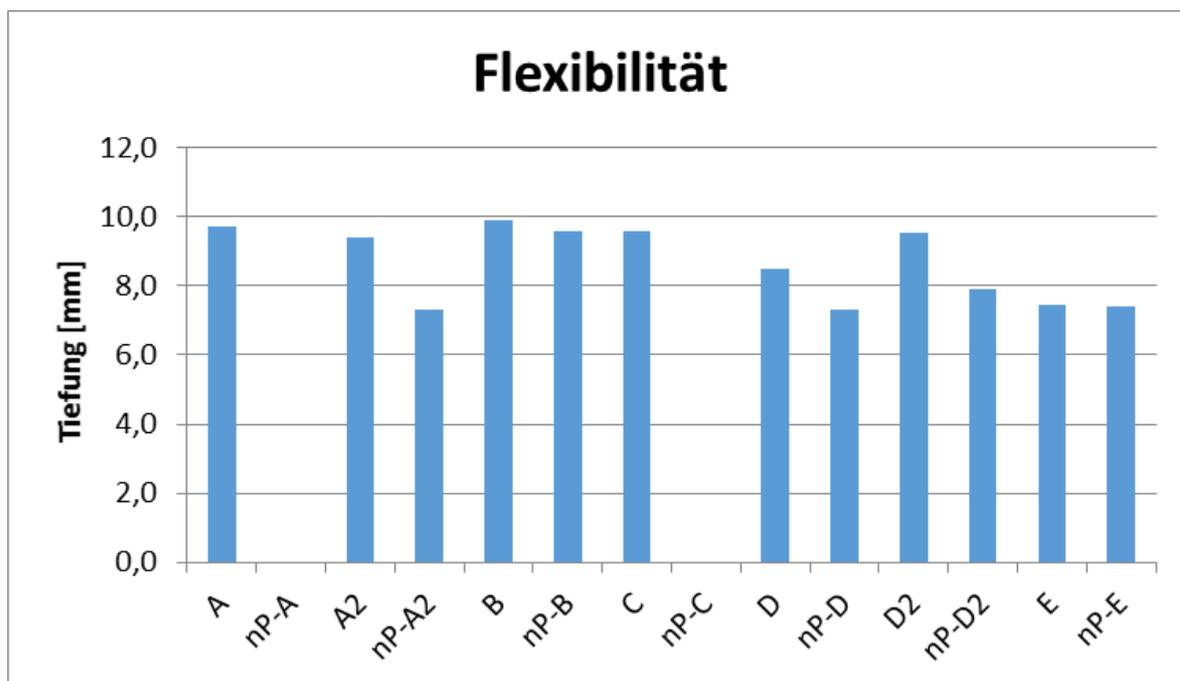


Abbildung 4.2.2 Flexibilitäten kommerziell verfügbarer Wasserlacke – Tiefungsmessung an Beschichtungen auf Q-Panel AL-36.

Die Pendelhärten der Beschichtungen auf AL-36 Prüfblechen wurden durch nP-Zusätze nicht beeinflusst und lagen sowohl für die 1K- und 2K-PU-Wasserlacke wie auch für die nichtwässrigen 2K-PU- und UV-Lacke jeweils im Bereich 50 s bis 140 s.

Die Mikrokratzfestigkeit mit Auswertung der Glanzänderung scheint für die untersuchten Wasserlacke durch das Einarbeiten von nP nur geringfügig steigerungsfähig. Für die nichtwässrigen 2K-PU- und für alle UV-Lacke wurden mit eingearbeiteten nP nach der Glanzänderungsmethode eher geringere Mikrokratzfestigkeiten bestimmt. Generell konnten für fast alle Beschichtungen nur recht geringe Mikrokratzfestigkeiten (MK) ermittelt werden (Klassifizierung 4 und 5, mit Ausnahme der 2K-PU-Wasserlacke E und nP-E, dem UV-Wasserlack nP-I sowie der Mattlacke A2, nP-A2, D2 nP-D2, G2 und nP-G2 auf Eiche mit Mikrokratzfestigkeitsklasse 3). Allein die Beschichtungen mit dem lösemittelfreien UV-Lack nP-J entsprachen der MK-Klasse 2. Diese Verhältnisse werden in Abbildung 4.2.3 für die 2K-LM- und UV-Lacke dargestellt.

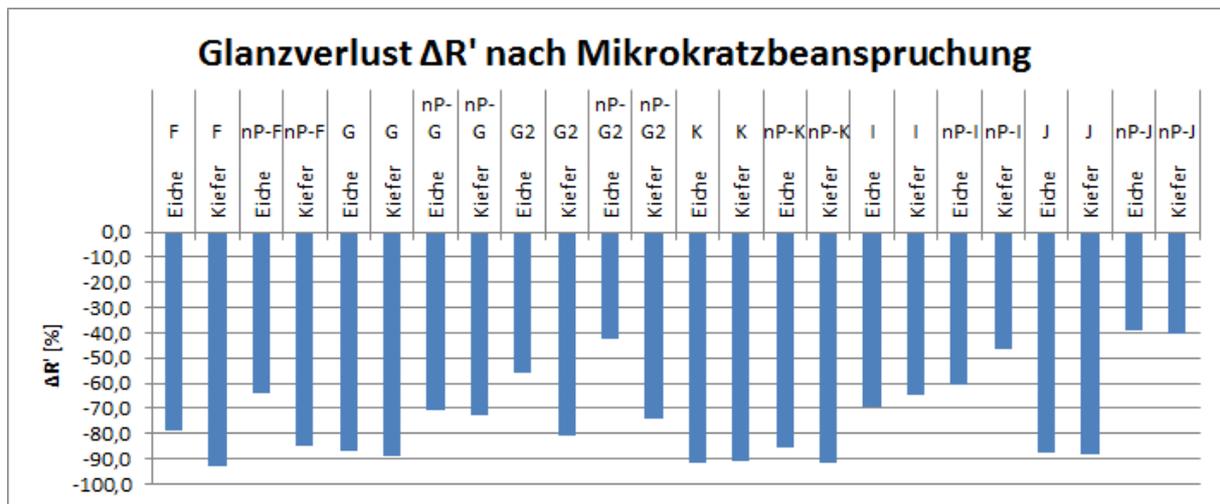


Abbildung 4.2.3 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer 2K-LM- und UV-Lacke.

Die Mikrokratzfestigkeiten wurden für alle Beschichtungen nach Applikation der Lacke auf Glas und anschließende Schädigung durch Mikroverkratzung (in gleicher Weise wie an den Beschichtungen auf Holz) auch durch Licht-Transmissionsmessung mit Auswertung der Haze- und der Clarity-Änderung bestimmt. Mit dieser Messmethode war eine stärkere Differenzierung der Schädigung von Beschichtungen durch Mikrokratzer möglich als durch die Auswertung der Glanzänderung. Die Auswertung der Transmissionsmesswerte ließ dagegen keine hinreichende Differenzierung zu, da die ermittelten Messwert-Änderungen der Licht-Transmission alle im sehr engen Bereich von -5,8% bis +0,5% lagen und keine regelmäßigen Zusammenhänge zu Lacktypen und/oder ihrer nP-Modifizierung erkannt werden konnten.

Mit Ausnahme der Beschichtungen der Lackpaare D2/nP-D2 und E/nP-E wurden für die nP-haltigen Beschichtungen (teilweise) deutlich geringere Haze-Zunahmen (vgl. Abbildung 4.2.4) und mit Ausnahme des Lackpaares A2/nPA2 deutlich geringere Clarity-Abnahmen (vgl. Abbildung 4.2.5) festgestellt. Das heißt, dass für die nP-haltigen Lacke mit Auswertung der Haze- und der Clarity-Änderung höhere Mikrokratzfestigkeiten als für die nP-freien Beschichtungen nachgewiesen werden konnten.

Die Ritzhärten RH 1 bis zum Erkennen der ersten Ritzspur wurden durch die nP-Modifikation nicht oder nur geringfügig erhöht. In der Tabelle 4.2.2 sind die Mittelwerte der RH 1 für alle Beschichtungen auf Eiche und Kiefer dargestellt.

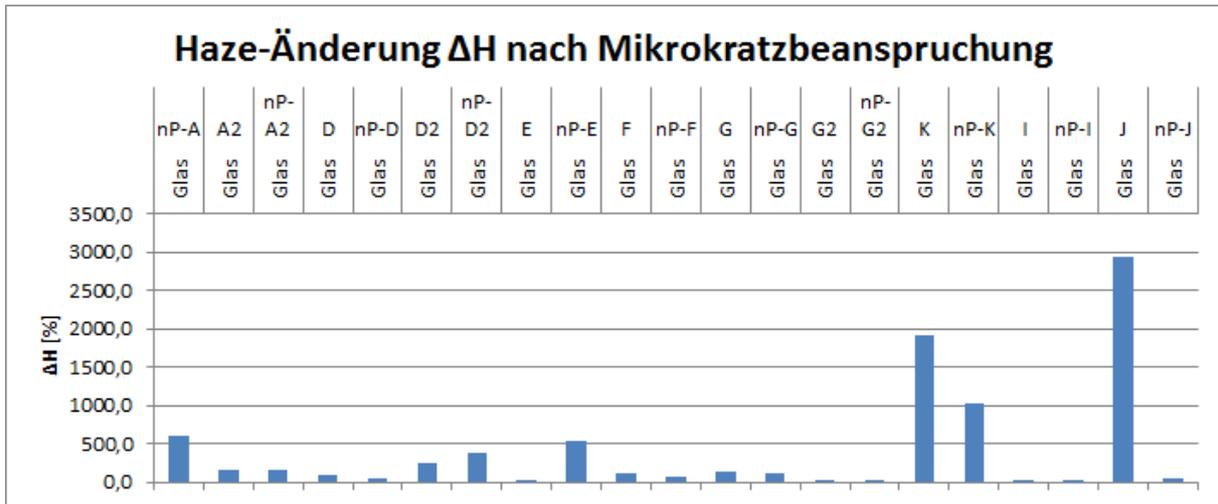


Abbildung 4.2.4 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer Lacke - Auswertung durch Messung der Haze-Änderung.

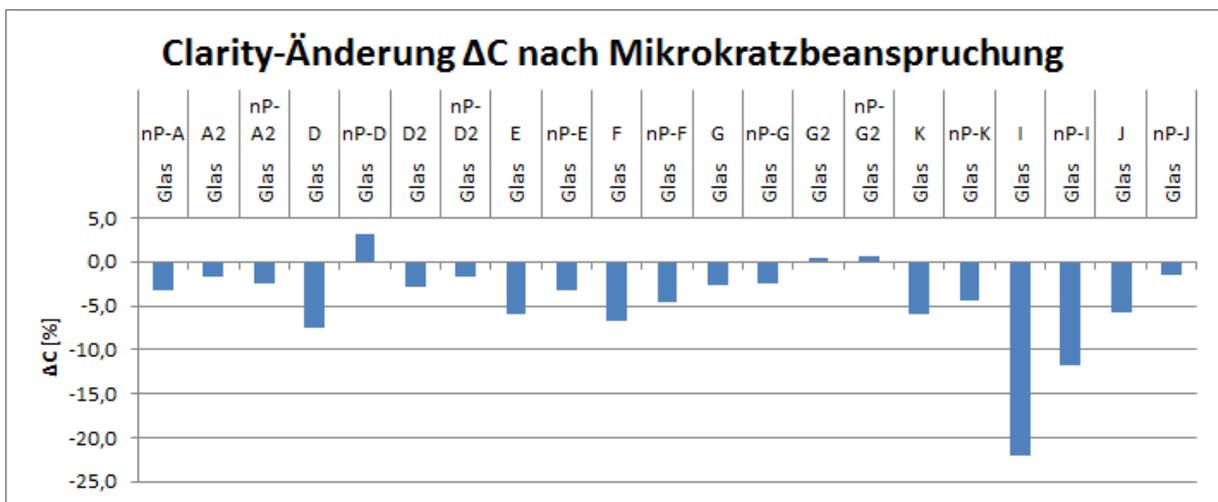


Abbildung 4.2.5 Mikrokratzfestigkeiten kommerziell verfügbarer Lacke - Auswertung durch Messung der Clarity-Änderung.

Tabelle 4.2.2 Mittelwerte der Ritzhärten (RH 1) kommerziell verfügbare Lackmuster kvL auf Eiche und Kiefer.

	RH 1 ohne nP [N]	RH 1 mit nP [N]
MW Eiche	3,2	3,3
MW Kiefer	2,8	3,1
min Eiche	1,5	1,8
min Kiefer	1,8	2,0
max Eiche	5,0	5,5
max Kiefer	4,5	5,0

Die Ritzhärten RH 2 (Durchritzen der Beschichtung bis auf den Untergrund) lagen für fast alle Beschichtungen bei Werten > 21 N (21 N = Gerätemessgrenze). Für den lösemittelhaltigen 2K-PU-Lack F wurde für den nP-freien Ursprungslack eine relativ niedrige RH 2 gemessen - die Modifikation nP-F führte zu einer deutlich erhöhten RH 2. Für die UV-härtenden Lacke J und nP-J wurden überraschenderweise nur sehr geringe RH 2-Werte ermittelt. Die Verhältnisse sind in Tabelle 4.2.3 dargestellt.

**Tabelle 4.2.3 Ritzhärten (RH 2) kommerziell verfügbare Lackmuster kvL auf Eiche und Kiefer.**

	F / nP-F Eiche	F / nP-F Kiefer	J / nP-J Eiche	J / nP-J Kiefer
RH 2 ohne nP [N]	5,5	5,0	3,0	3,0
RH 2 mit nP [N]	> 21	> 21	3,5	3,0

Die Abriebfestigkeit (Taber-Test mit Bestimmung der Abriebmasse) ist in der vorliegenden Testserie unspezifisch für die einzelnen Lacktypen. Von Lack zu Lack wurde für jede Einzeltype mit eingearbeiteten nP gegenüber dem nP-freien UrsprungskvL überwiegend ein größerer Abrieb festgestellt. Eine etwas deutlichere, nP-bedingte Verringerung des Abriebs wurde jedoch am 100-%-UV-Lack (Abrieb nP-J auf Eiche = 21,3 mg / ... auf Kiefer = 13,7 mg < Abrieb J auf Eiche = 46,1 mg / ... auf Kiefer = 43,9 mg) beobachtet.

Muster der geprüften Holzlacke A bis G2 und I bis K (s. Tabelle 4.2.1) sowie ihrer nP-modifizierten Versuchsprodukte nP-A etc. wurden der Fst. 3 zur industrienahen Beschichtung von Holzsubstraten und zur komplexen Prüfung für Holzbeschichtungen, insbesondere aber auch zur methodischen Weiterentwicklung der Mikrokratzfestigkeitsprüfung zugesandt.

#### **4.2.1.2.2 Kunststofflacke**

Von den Mitgliedern des pbA wurden 4 Lacke für das Beschichten der projektgemäßen Kunststoffe PC und ABS zur Verfügung gestellt (vgl. Tabelle 4.2.1 im Abschnitt 4.2.1.1). Es standen jedoch keine (dem Projekt entsprechenden) wässrigen UV-härtenden und wässrigen 2K-PU-Lacke für die Kunststoffbeschichtung zur Verfügung.

Die kvL für das Lackieren von Kunststoffen und die damit hergestellten Beschichtungen auf PC und ABS wurden in der Fst. 2/4 komplex charakterisiert und im AP 8 mit den formulierten Lacken der in der Fst. 1 neu entwickelten PUD- und SiPUD-Bindemittel verglichen. Dabei wurden zusätzlich zu den bei der Prüfung der Holzbeschichtungen angewandten Verfahren die Oberflächenenergie, die Chemikalienbeständigkeit, die Farbabweichung vom Untergrund und die Bewitterungsstabilität der Beschichtungen ermittelt.

Die gemessenen Einzelergebnisse der kvL werden in den Auswertungen zum AP 1 der Fst. 2 nicht in gesonderten Graphiken gezeigt, sondern jeweils beispielhaft im Vergleich zu den im AP 8 für die PUDI- und SIPUD-Lacke ermittelten Ergebnissen dargestellt.

Die verarbeitungsfertigen kvL hatten sehr unterschiedliche Fließeigenschaften. Es wurden für die kvL Viskositäten von 78 mPas bis 29600 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 42 mPas bis 973 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $1000 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Daraus geht hervor, dass auch alle kvL für Kunststoffe ein stark scherverdünnendes Fließverhalten aufweisen.

Für die nP-kvL wurden Viskositäten von 195 mPas bis 15500 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und 85 mPas bis 585 mPas bei einer Schergeschwindigkeit von  $1000 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Das Einarbeiten von 4% der im Projekt

verwendeten pyrogenen Kieselsäure führte zu einer vertretbar geringen Viskositätserhöhung und teilweise sogar zu einer Viskositätsverringerng – ggf. verursacht durch die Zugabe des Anti-Schaum- und des Dispergieradditivs und/oder auch durch den erneut hoch scherwirksamen Dispergierprozess.

Die Kontaktwinkel der nP-freien und der nP-haltigen Lacke auf den Kunststoffoberflächen waren relativ hoch (auf PC 29 ° bis 73 ° auf ABS 30 ° bis 68 °; Ausnahme: die 100%-igen UV-Lacke MK und nP-MK mit vollständigem Spreiten). Die nP-Modifizierung führte bei keinem der untersuchten Lacke zur Änderung des Benetzungsverhaltens. Die teilweise hohen Kontaktwinkel ggü. den verwandten Substraten verursachten bei der Applikation von Hand (Rakel) keine Benetzungs- oder Verlaufsprobleme.

Die Lichttransmission der Flüssiglacke wurde durch die nP-Modifizierung nur geringfügig beeinflusst (physikalisch trocknende Lacke:  $\Delta T$  nP-kvL = -10,0% bis 7,06% ggü. kvL; UV- und lösemittelhaltige 2K-dual-cure-Lacke:  $\Delta T$  nP-kvL = 0,30% bzw. -1,46% ggü. kvL). Das ließ erwarten, dass die Transparenz der nP-haltigen Beschichtungen nur geringfügig beeinflusst würde. Diese Hypothese wurde in allen Systemen durch die Transmissionsmessungen an den gehärteten Beschichtungen auf PC bestätigt (nP-bedingte Größenordnung der Transmissionsänderung: -1,0% bis +0,5%). Jedoch wurden deutliche Änderungen des Haze (-200% bis +3100%) und der Clarity (-7% bis +18%) festgestellt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann nicht generell abgeleitet werden, dass das Einarbeiten von nP zu einer nachteiligen Veränderung der optischen Eigenschaften der Beschichtungen führt. Jede nachträgliche nP-Modifizierung eines vormals ausformulierten Lackes ist individuell zu optimieren (Additive, technologische Dispergierbedingungen, etc.), was im vorliegenden Projekt budgetbedingt nicht realisierbar war.

An den auf PC und ABS applizierten und gehärteten kvL und nP-kvL wurden für die Muster der physikalisch trocknenden Wasserlacke NK und nP-NK nach 4 h Trockengrade TG = 3 (nach 24 h: TG = 7) sowie für OK und nP-OK nach 4 h TG = 7 bestimmt. Die Beschichtungen mit den UV-Lacken MK und nP-MK sowie mit den 2K-dual-cure-Lacken LK und nP-LK waren nach der Härtung vollständig durchgetrocknet und absolut klebfrei.

Die Trockenschichtdicken auf AL-36-Prüfblechen lagen nach 1-schichtigem Lackauftrag bei 19  $\mu\text{m}$  bis 35  $\mu\text{m}$ .

Die Haftung der Beschichtung auf den Kunststoffen PC und ABS war für alle Beschichtungen ausgezeichnet (Gitterschnittwert Gt. = 0) bis sehr gut (Gt. = 1).

Auf Q-Panel AL-36 wurden für die einzelnen Lacke unabhängig vom nP-Gehalt sehr unterschiedliche Flexibilitäten (Tiefungswerte: 1,4 mm bis 7,2 mm) festgestellt. Das ist jedoch nicht zwingend nachteilig, da bei starren Kunststoffteilen keine Verformbarkeit angestrebt werden muss.

Die Pendelhärten der Beschichtungen auf PC und ABS wurden ebenfalls durch die nP-Zusätze nicht beeinflusst. Sie lagen je nach Lacktyp für Beschichtungen auf PC im Bereich 64 s bis 220 s und für Beschichtungen auf ABS im Bereich 99 s bis 170 s.

Die Mikrokratzfestigkeit nach IHD-W474 / DIN EN scheint für die untersuchten Lacke durch das Einarbeiten von nP nur geringfügig verbesserbar. An den Beschichtungen mit den Wasserlacken NK bzw. nP-NK wurde eine sehr hohe Mikrokratzempfindlichkeit festgestellt (MK-Klasse 4 und 5). Die anderen untersuchten Lackierungen können auch ohne Zusatz von nP schon in die Kratzfestigkeitsklasse 1 eingeordnet werden, wobei die Beschichtungen mit den Wasserlacken OK und nP-OK stark mattiert sind (Glanzgrade vor Martindale-Schädigung von 6,0 GE bis 23,9 GE), so dass Mikrokratzer durch Detektion mit Glanzmessungen nicht mehr erfassbar sind und ggf. deshalb mit diesem Messverfahren so hohe Mikrokratzfestigkeiten ermittelt werden.

Mit Messungen der Transparenz- und der Clarity-Änderung der Beschichtungen auf PC wurden im MARTINDALE-Test nur sehr geringe Unterschiede der Mikroverkratzungen festgestellt. Bei Auswertung der Haze-Zunahme konnten deutlichere Unterschiede der Mikrokratzfestigkeiten festgestellt werden. Danach scheinen die untersuchten nP-haltigen Kunststoff-Lacke mit Ausnahme des physikalisch trocknenden Wasserlackes NK ggü. nP-NK eine geringere Mikrokratzfestigkeit als die nP-freien Beschichtungen zu haben. Die Beschichtungen mit nP-NK zeigten eine deutlich geringere Haze-Zunahme ( $\Delta H = 176\%$ ) als die NK-Beschichtungen ( $\Delta H = 677\%$ ).

Die Ritzhärten der Beschichtungen auf PC und ABS wurden durch die nP-Zusätze nicht beeinflusst. Die Ritzhärten RH 1 (erste sichtbare Ritzspur) lagen für alle Beschichtungen im Bereich 4 N bis 8 N. Die Ritzhärten RH 2 (Durchritzen der Beschichtung bis auf den Untergrund) lagen für alle Beschichtungen bei Werten  $> 21$  N (21 N = Gerätemessgrenze).

Eine Erhöhung der Abriebfestigkeit (Taber-Abraser) durch nP-Zusätze konnte bei Auswertung des Gewichtsverlustes nur für den 2K-dual-cure-Lack nP-LK auf ABS nachgewiesen werden ( $\Delta m$  NK = 49,6 mg;  $\Delta m$  nP-NK = 8,7 mg).

Die Auswertung der Abriebfestigkeit (Taber-Test) der Beschichtungen auf dem transparenten PC (Messung der Transparenz- und der Haze-Änderung) führte zu unterschiedlichen Aussagen. Es konnten je nach Abriebfestigkeit mehr oder weniger starke Zunahmen des Haze gemessen werden, während die Transparenz nur geringfügig nachließ. Es wurde jedoch nur für den 100%-UV-Lack eine positive Wirkung der nP sichtbar. Die Beschichtungen mit nP-MK zeigten eine deutlich geringere Haze-Zunahme ( $\Delta H = 27,8\%$ ) als die MK-Beschichtungen ( $\Delta H = 420\%$ ). Keine der Beschichtungen würde jedoch Forderungen der Automobilindustrie für glasklare Kunststoffteile ( $\Delta H \leq 8\%$ ) erfüllen.

An den Kunststofflackierungen wurden zur komplexen Charakterisierung der Beschichtungseigenschaften zusätzlich die Oberflächenenergie (auf ABS), die Chemikalienbeständigkeit (auf PC), die Verfärbung der weißen ABS-Prüfkörper durch die Beschichtung und die Bewitterungsbeständigkeit der Beschichtungen auf ABS geprüft.

Die Gesamt-Oberflächenenergien lagen unabhängig vom Gehalt an nP für alle Beschichtungen in dem sehr engen Bereich von 24,5 mN/m bis 32,0 mN/m (polare Anteile: 16,8 mN/m bis 21,5 mN/m; disperse Anteile: 5,0 mN/m bis 12,0 mN/m). Dies

deutet nicht darauf hin, dass in den untersuchten Lacksystemen durch die nP-Zusätze lotusähnliche Oberflächenstrukturen ausgebildet worden wären.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Chemikalienbeständigkeit durch die Modifizierung der Kunststofflacke mit nP nicht beeinflusst wird. Es wurden für die Beschichtungen mit den Lacken NK, nP, NK, MK, nP-MK, LK und nP-LK gegenüber den 3 Prüflüssigkeiten und mit den Lacken OK und nP-OK ggü. Motorenöl ausgezeichnete Beständigkeiten (Bewertung: 0) gefunden. Die Lacke OK und nP-OK waren gegenüber den wässrigen Prüflösungen weniger beständig (Bewertung: 2 bis 3).

Farbliche Veränderungen der ursprünglich weißen ABS-Prüfkörper wurden für die Beschichtungen mit den physikalisch trocknenden Wasserlacken NK, nP-NK, OK und nP-OK und für die 2K-dual-cure-Lacke LK und nP-LK nur im nicht visuell wahrnehmbaren Bereich ( $0,4 < \Delta E^* < 1,0$ ) festgestellt. Die Beschichtungen mit den UV-Lacken MK und nP-MK wiesen einen sichtbaren Gelbstich ( $\Delta E^* = 3,3$  und  $\Delta b^* = +3,1$  bzw.  $+3,0$ ) auf.

Die künstliche Bewitterung wurde durch Wechselzyklen von Betauung und QUV-UV B-Expositon (Details s. Anhang) für einen Zeitraum von 504 h durchgeführt. Dabei wurde die Farb- und die Glanzänderung verfolgt. Zur Auswertung kommt an dieser Stelle der Zeitraum bis 336 h, da die im AP 8 untersuchten Beschichtungen mit UV-PUD- und -SIPUD-Lacken nach diesem Zeitraum bereits erste Blasenbildungen zeigten und nach der vollständigen Prüfzeit von 504 h vollständig zerfallen und vom Untergrund abgelöst waren. Es wurden die in Tabelle 4.2.4 festgestellten Verfärbungen und Glanzänderungen festgestellt.

**Tabelle 4.2.4 Verfärbung und Glanzänderung  $\Delta R'$  von Beschichtungen mit kvL auf ABS nach 336 h künstlicher Bewitterung.**

			$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta R'$ [%]
NK	1K-WL	pys. tock.	22,4	-4,3	0,3	21,9	-9,4
nP-NK	1K-WL	pys. tock.	24,8	-5,3	1,1	24,2	-0,9
OK	1K-WL	pys. tock.	15,2	-3,0	0,5	14,8	-11,7
nP-OK	1K-WL	pys. tock.	2,7	0,8	0,3	1,0	0,0
MK	100%-ig	UV	4,0	-0,8	-0,2	3,9	-1,2
nP-MK	100%-ig	UV	2,3	-0,2	-0,1	2,3	-3,1
LK	LM-2K	dual-cure	4,4	-0,2	-0,3	2,5	-0,5
nP-LK	LM-2K	dual-cure	2,2	0,4	0,3	-2,1	-7,6

Danach wurden Verfärbungen ( $\Delta E^*$ ) hauptsächlich durch Zunahme der Gelbwerte ( $+\Delta b^*$ ) hervorgerufen, wobei die Beschichtungen der nP-haltigen Lacke weniger zur Vergilbung neigen als die nP-freien Beschichtungen. Die Glanzgrade  $R'$  der Beschichtungen mit nP-haltigen Wasserlacken nehmen ganz analog dazu ebenfalls deutlich weniger ab. Für die Beschichtungen mit den wasserfreien UV- und dual-cure-Lacken nahmen die Glanzgrade der nP-haltigen Beschichtungen jedoch deutlich stärker ab als die der nP-freien. Somit konnte insgesamt nicht festgestellt werden, dass die nP-haltigen Beschichtungen eine höhere Bewitterungsstabilität aufgewiesen hätten.

## **4.2.2 AP 2 - Einfache Rezepturen physikalisch trocknender Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung**

### **4.2.2.1 Arbeitsinhalte**

Von der Fst. 1 wurden 10 verschiedene silicafreie PU-Dispersionen (PUDI) und 10 verschiedene silicahaltige PU-Dispersionen (SIPUD) zur Prüfung und Verwertung im Projekt zugesandt.

Die erhaltenen Flüssigprodukte und daraus hergestellte Beschichtungen wurden hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Eignung als Lackrohstoffe geprüft. Dabei wurden an den Dispersionen die Viskositäten und die Oberflächenspannungen gemessen.

Die Dispersionen wurden auf kieferfurnierte Spanplatten (120 g/m<sup>2</sup> mit Pinsel - 16 h Normklima NK - 400'er Schliff - 120 g/m<sup>2</sup> mit Pinsel - 7 d NK) auf Q-Panel AL-36 (wie Holz) und auf Glas (Rake, 1 x 100 µm nass - 7 d NK) appliziert.

An den beschichteten Aluminiumblechen wurden die Trockenschichtdicke, die Pendelhärte und die Flexibilität (Ericksen-Tiefung) gemessen. An den beschichteten Hölzern wurde die Entwicklung des Trockengrades und die Mikrokratzfestigkeit nach dem Martindale-Verfahren (A) bestimmt und das Schichtbild visuell bewertet. Auf den beschichteten Glasplatten wurde die Mikrokratzfestigkeit nach dem Martindale-Verfahren mit Auswertung von Transmission, Haze und Clarity ermittelt.

Mit erfolgsversprechenden PUDI und SIPUD wurden erste Orientierungsrezepturen in Mischungen mit Acrylat-Dispersionen und Einsatz von Additiven zum Einstellen der erwünschten Beschichtungseigenschaften entwickelt.

Diese Modelllacke wurden ebenfalls der oben beschriebenen Kurzprüfung unterzogen.

### **4.2.2.2 Ergebnisse**

An den ersten von der Fst. 1 bereitgestellten nP-freien und nP-haltigen PU-Dispersionen wurden folgende Eigenschaften festgestellt:

- auch nach langer Trocknungszeit (ca. 4 Wochen) sehr geringe Filmhärten der Beschichtungen
- sehr hoher dispersiver Anteil der Oberflächenspannung der wässrigen (!) Systeme,
- außerordentlich hohe Viskositäten und extrem scherverdünnendes Fließverhalten

Bei der Applikation der Versuchsmuster auf Glas war der Verlauf und damit das Schichtbild für das Ermitteln der Mikrokratzfestigkeit zu unregelmäßig.

Die anschließend auf veränderter Polyolbasis hergestellten Produkte härteten bzw. trockneten zufriedenstellend (i.d.R. TG 7 nach 4 h Raumtemperatur). Es wurden mit einer Produktserie auf Aluminium-Prüfblechen (Q-Panel AL-36) Pendelhärten um 25 - 35 s und dazugehörige Tiefungswerte um 7,5 mm und in einer weiteren Produktserie Pendelhärten von 80 - 90 s bei Tiefungen von 2 - 7 mm ermittelt.

Bei Transmissionsmessungen (Licht-Transmission, Haze und Clarity) an den auf Glas applizierten PUDI- und SIPUD-Mustern wurden eine gute Transparenz der Filme und kaum Beeinträchtigungen der Filmbilder gefunden.

Erfolgversprechende Ergebnisse wurden mit den Dispersionen PUDI-011, ...-013 und ...-017 sowie mit den dazu korrespondierenden Dispersionen SIPUD-012 und ...-014 erhalten. Die festgestellten Schlüsselparameter sind in Tabelle 4.2.5 dargestellt.

**Tabelle 4.2.5 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit ausgewählten PUD und SIPUD.**

Dispersion	TG  Kiefer  4 h	Haftung (Gt.)  Kiefer	PH  AL-36  [s]	Mikrokratzfestigkeit			
				Kiefer	Glas		
					Glanzänderung		Transmission
				$\Delta R'$ [%]	$\Delta R'$ [%]	$\Delta H$ [%]	$\Delta C$ [%]
PUDI-11	7	0 - 1	64 - 84	-59,2 - -88,4	-98,1	3181 - 6569	-17,7 - -27,1
PUDI-13	7	0 - 1	26 - 27	-73,1 - -81,0	-67,1	6168 - 7663	-17,5 - -35,6
PUDI-17	7	0	81 - 85	-69,0 - -74,1	-97,4	1696 - 20759	-14,9 - -28,2
SIPUD-12	7	0 - 3	31 - 36	-59,6 - -68,3	-90,8	4014 - 7594	-21,0 - -31,9
SIPUD-14	7	0 - 2	89 - 104	-63,5 - -74,6	*91,5 - -93,0	969 - 7988	-10,9 - -15,7

Die Urethan-Dispersionen werden in der Praxis aus Kosten- und auch aus Qualitätsgründen in Abmischungen mit ausgewählten alternativen Bindemitteln (z.B. Polyacrylat- oder Polystyrol-Acrylat-Dispersionen) verarbeitet, so dass sich aus den Wechselwirkungen mit den "Zumischern" ggf. qualitative Synergien - hier evtl. auch hinsichtlich der Mikrokratzfestigkeit - ergeben können. Dazu wurden 4 Acrylatdispersionen (AD) mit unterschiedlichen Mindestfilmbildetemperaturen (AD1: 0 °C, AD2: 11 °C, AD3: 30 °C und AD4: 54 °C) ausgewählt, um erste verwertungsfähige Lackformulierungen mit den in Tabelle 4.2.5 genannten PUDI und SIPUD herzustellen.

Die 4 Acrylat- bzw. Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersionen wurden den PUDI und SIPUD im Feststoffverhältnis Polyurethan : Acrylat = 1 : 1 zugemischt. In den Lackformulierungen wurden ein Entschäumer, Butylglycol und Butyldiglycol als Filmbildehilfsmittel, Verlaufsadditive für die UG-Benetzung und Oberflächenglätte, ein UV-Absorber, ein Lichtschutzadditiv, ein in-can-Biozid und ein Rheologieadditiv für die Herstellung applizierbarer und auswertbarer Beschichtungen eingesetzt<sup>1</sup>.

Diese ersten Lackformulierungen lieferten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Teilweise waren die Lacke selbst instabil (Ausflocken, Sedimentieren, Aufrahmen), teilweise

<sup>1</sup> Die einzelnen eingesetzten Lackrohstoffe werden für die im AP 7 entwickelten Schlussrezepturen in Tabelle 4.2.9 und im Anhang 6.2 näher charakterisiert.

waren die Beschichtungen qualitativ nicht verwertbar. Insbesondere waren die Mikrokratzfestigkeiten der Beschichtungen auf Glas wegen starker Beschichtungsstörungen durch Spannungsrisse nicht für alle Formulierungen auswertbar.

Trotzdem konnten mit den aus o.g. Gründen teilweise unvollständig erhaltenen Datensätzen (Trockengrad und Haftung auf Kiefer, Pendelhärte auf AL-36, Mikrokratzfestigkeit auf Kiefer und Glas mit Auswertung der Glanz- bzw. auch der Haze- und Clarity-Änderung) die 2 Systempaare PUDI-13/SPUD-12 und PUDI-17/SIPUD-14 und die beiden Acrylat-Dispersionen mit MFT = 0 °C und mit MFT = 54 °C für weitere Optimierungsversuche im AP 7 ausgewählt werden. Schlüsseldaten dazu sind in Tabelle 4.2.6 ausgewiesen.

**Tabelle 4.2.6 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit ersten, ausgewählten PUDI- und SIPUD-Acrylat-Formulierungen.**

Dispersion	TG  Kiefer  4 h	Haftung (Gt.)  Kiefer	PH  AL-36  [s]	Mikrokratzfestigkeit				
				Kiefer	Glas			
					Glanzänderung		Transmission	
					$\Delta R'$ [%]	$\Delta R'$ [%]	$\Delta H$ [%]	$\Delta C$ [%]
PUDI + Acrylat	1 - 4	0	14 - 38	-87,6 - -58,6	-76,5 - +4,2	15,4 - 156,5	-19,9 - 58,1	
SIPUD + Acrylat	1 - 4	0	11 - 37	-70,8 - -54,5	-59,4 - -19,9	44,3 - 109,2	-20,7 - 78,3	

## **4.2.3 AP 3 - Einfache Rezepturen für UV-Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung**

### **4.2.3.1 Arbeitsinhalte**

Von der Fst. 1 wurden 4 verschiedene silicafreie, UV-härtende PU-Dispersionen (UVC-PUDI) und 3 verschiedene silicahaltige UV-PU-Dispersionen (UVC-SIPUD) zur Prüfung und Verwertung zugesandt.

Die ersten Dispersionen enthielten bereits (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersionen) 10% eines trifunktionellen Acrylatmonomers als Vernetzer und (bezogen auf dieses Monomer) 4% Photoinitiator.

Es wurden die Dichten, die Viskositäten und die Oberflächenspannungen dieser Dispersionen bestimmt.

Mit Ausnahme der Dispersion UVC-PUDI-000-I (instabil; Sedimentation unlöslicher Bestandteile) konnten die Versuchsmuster nach gründlichem Aufrühren und Versetzen mit Entschäumer, Verlaufadditiv und Verdicker (s. Fußnote 1) auf Glasplatten (Rakel auf Trockenschichtdicke 35 - 45  $\mu\text{m}$  - 15 min 60 °C abdunsten - IR/UV-Härtung Hg 2 m/min) appliziert und visuell bewertet werden. Da die Beschichtungen zum Teil nicht hinreichend aushärteten, wurde bei den danach angelieferten UVC-PUDI und UVC-SIPUD von der Fst. 1 zunächst auf den Zusatz mit Vernetzern und Photoinitiatoren verzichtet, um den Formulierungsspielraum in der Fst. 2/4 offen zu halten.

Mit den danach erhaltenen Dispersionen wurden durch Einarbeiten eines Entschäumers, eines Verlaufsadditivs, eines Lichtschutzmittels, eines UV-Absorbers, eines in-can-Biozids, einer Photoinitiatorlösung und einer Verdickerlösung einfache, auf Erfahrungen des AP 2 basierende Startformulierungen hergestellt. Die erhaltenen Flüssiglacke und daraus hergestellte Beschichtungen wurden hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Eignung als UV-Lacke für die Holzbeschichtung geprüft.

An den flüssigen Versuchsmustern wurden die Dichten, die Viskositäten und die Oberflächenspannungen gemessen.

Sie wurden auf kieferfurnierte Spanplatten (1. Spachtel - 15 min 60 °C abdunsten - IR/UV-Härtung Hg 5 m/min - Schliff 240' - 2. Spachtel - 15 min 60 °C abdunsten - IR/UV-Härtung Hg 5 m/min - Schliff 240' - Rakel auf Trockenschichtdicke 35 - 45  $\mu\text{m}$  - 15 min 60 °C abdunsten - IR/UV-Härtung Hg 2 m/min) und auf transparentem PC (wie Holz, jedoch ohne Spachtel und Zwischenschliff) appliziert.

An den beschichteten Hölzern wurde die Filmhaftung und die Mikrokratzfestigkeit nach dem Martindale-Verfahren (A) bestimmt und das Schichtbild visuell bewertet. Auf dem beschichteten PC wurde die Mikrokratzfestigkeit nach dem Martindale-Verfahren mit Auswertung der Glanz sowie der Haze- und der Clarity-Änderung ermittelt.

### **4.2.3.2 Ergebnisse**

Die von der Fst. 1 bereitgestellten Dispersionen hatten Dichten von 1,02 g/cm<sup>3</sup> bis 1,10 g/cm<sup>3</sup>. Die Dispersionen zeigten ein stark scherverdünnendes Fließverhalten. Bei geringer Scherung (0,1 s<sup>-1</sup>) wurden je nach Harzgehalt Viskositäten von 24 mPas bis

30200 mPas gemessen. Bei hoher Scherung ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) wurden Viskositäten von 7 mPas bis 8 mPas ermittelt. Die Oberflächenspannungen lagen recht einheitlich bei 52,1 mN/m bis 70,3 mN/m.

Für die im Abschnitt 4.2.3 beschriebenen einfachen Lackformulierungen wurden Dichten von  $1,09 \text{ g/cm}^3$  bis  $1,13 \text{ g/cm}^3$  gefunden.

Für die Formulierungen wurden für geringe Scherkräfte sehr unterschiedliche Viskositäten gefunden. Mit zunehmender Scherung wurde jedoch eine starke Scherverdünnung und ein relativ enges Viskositätsspektrum nachgewiesen (Schergeschwindigkeit  $0,1 \text{ s}^{-1}$ : 600 mPas bis 66000 mPas; bei  $1000 \text{ s}^{-1}$ : 225 mPas bis 291 mPas).

Die Gesamt-Oberflächenspannungen der Basisformulierungen lagen trotz Zugabe von benetzungswirksamen Additiven überraschend hoch (Gesamt-Oberflächenspannungen: 74,1 mN/m bis 102,7 mN/m; disperser Anteil: 0,6 mN/m bis 30,9 mN/m; polarer Anteil: 58,8 mN/m bis 73,5 mN/m).

An den erhaltenen Beschichtungen wurde eine ausgezeichnete bis sehr gute Haftung auf Kiefer festgestellt. Die Filme waren jedoch durchgehend recht weich, weshalb für weitere Entwicklungen in der Fst. 1 Basisharze mit härterer Grundstruktur und höherer Acrylatfunktionalität eingesetzt wurden. Für die Mikrokratzfestigkeit der Beschichtungen auf Kiefer wurden ggü. den physikalisch getrockneten Beschichtungen (vgl. Tabelle 4.2.6 im Abschnitt 4.2.2.2) signifikant geringere Glanzänderungen gemessen. Die Beschichtungen mit den UV-gehärteten Basislacken hatten aber geringere Ausgangsglanzgrade (7,4 GE bis 25,4 GE ggü. 24,2 GE bis 79,9 GE), wodurch die Detektion von Mikrokratzern durch Glanzmessung erschwert wird. Die Auswertung der Martindale-Mikrokratzversuche an Beschichtungen auf PC durch Messung der Haze- und Clarity-Änderung zeigte, dass auch mit UV-härtenden Lackformulierungen positive Effekte durch kovalent gebundene Silica-nP erreichbar waren. Die erhaltenen Messwerte sind in der Tabelle 4.2.7 zusammengefasst.

**Tabelle 4.2.7 Schlüsseleigenschaften von Beschichtungen mit den UV-härtenden UVC-PUDI- und UVC-SIPUD-Basis-Formulierungen.**

Dispersion	Haftung (Gt.)  Kiefer	Mikrokratzfestigkeit			
		Kiefer	PC		
		Glanzänderung		Transmission	
		$\Delta R'$ [%]	$\Delta R'$ [%]	$\Delta H$ [%]	$\Delta C$ [%]
UVC-PUDI-001	0	-47,8	-60,3	262,5	+1,1
UVC-PUDI-002	0	-74,0	-83,1	1730	-4,9
UVC-SIPUD-000	0 - 1	-52,7	-84,1	555,1	-5,3
UVC-SIPUD-002	1	-19,6	-55,2	98,6	+0,6

Die Beschichtungen mit den UVC-PUDI auf Kiefer (und auch auf den hier vergleichsweise dargestellten Beschichtungen auf PC) waren nach dem Abdunsten des Wassers und UV-Härtung oder IR-UV-Kombitrocknung stark blasig und neigten stark zum Verblocken. Von den Industrievertretern des pbA wurde darauf hingewiesen, dass der Energieeintrag beim angewandten Härtingsverfahren zu hoch ist und dass die beobachteten Filmstörungen auch darauf zurückführbar sein können.

Die Optimierung der Holzlacke - insbesondere hinsichtlich der Additivierung und der Härtingsbedingungen - wurde im AP 7 mit den neu entwickelten Dispersionen UVC-PUDI-005-V und UVC-SIPUD-003-I begonnen.

## **4.2.4 AP 4 - Einfache Rezepturen für 2K-PU-Modelllacke für die Holzbeschichtung - Vorprüfung**

### **4.2.4.1 Arbeitsinhalte**

Von der Fst. 1 wurden zwei verschiedene, silicafreie PU-Polyol-Dispersionen (OH-PUDI) und eine silicahaltige PU-Polyol-Dispersion (OH-SIPUD) zur Prüfung und Verwertung zugesandt.

Die Versuchsmuster wurden nach Versetzen mit Entschäumer, Verlaufadditiv (beide variabel in Art und Zugabemenge) und teilweise mit variablen Mengen des Katalysators Dibutylzinndilaurat (DBTDL, 1%-ig in Methoxypropylacetat MOPA) sowie teilweise mit variablen Mengen des vernetzungsfördernden Co-Polyols Diethylenglycol (DEG) zur Komponente 1 der 2K-Lacke verarbeitet. Als Komponente 2 wurden verschiedene Polyisocyanat-Härter, teilweise mit Zusatz des Filmbildehilfsmittels MOPA, eingesetzt (zu den eingesetzten Rohstoffen: s. Fußnote 1).

Die Komponenten 1 und 2 wurden zu einfachen 2K-PU-Startformulierungen mit variablen Verhältnissen NCO : OH gemischt (s. auch Fußnote 1 im Abschnitt 4.2.2.2). Die erhaltenen Flüssiglacke und daraus hergestellte Beschichtungen wurden hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Eignung als 2K-PU-Lacke geprüft.

An den flüssigen 2K-Mischungen wurden die Topfzeiten (Verarbeitungsdauer bis zur Gelbildung) bei Raumtemperatur ermittelt.

Die 2K-Lacke wurden auf Q-Panel AL-36 appliziert und dann 10 Minuten im Abzug vorgetrocknet. Anschließend wurden die Beschichtungen thermisch forciert gehärtet (30 min oder 120 min bei 80 °C im Umluftofen).

An den Beschichtungen wurde das Schichtbild beurteilt und die Trockenschichtdicke, die Pendelhärte und die Flexibilität geprüft. Dabei wurde auch die Rakelhöhe und die Lackauftragsmenge (in g/m<sup>2</sup>) zum Erreichen von 30 µm bis 40 µm Trockenschichtdicke ermittelt.

### **4.2.4.2 Ergebnisse**

Es wurden für alle Formulierungen mit dem zuerst erhaltenen OH-PUDI-001-I Topfzeiten > 24 h bei Raumtemperatur ermittelt.

Die angestrebten Trockenschichtdicken konnten nach wenigen Versuchen mit Rakelhöhen um 250 µm bzw. Auftragsmengen von ca. 240 g/m<sup>2</sup> eingehalten werden. Das Schichtbild der ersten Beschichtungen war oft sehr wellig und vor allem von Bläschen durchzogen. Ebenso wurde oft eine schlechte Untergrundbenetzung festgestellt. Diese Schwierigkeiten konnten durch Variation der Additivzugabe (Entschäumer/Entgaser und Verlaufadditiv) in Menge und Typ überwunden werden.

Ohne Zugabe eines vernetzungsfördernden Co-Polyols wurden auch bei Einsatz des Katalysators DBTDL und 2-stündiger Härtung der Formulierungen mit OH-PUDI-001-I bei 80 °C nur sehr geringe Pendelhärten der Beschichtungen (16 s bis 27 s) erreicht. Die Ursache dafür wird in der sehr geringen OH-Funktionalität der dispergierten Polyol-Harzkörper von 0,149 mval OH/g (Das entspricht einem OH-Äquivalentgewicht von

6700 g/val OH.) gesehen. Marktübliche Polyole für die Holzbeschichtung haben OH-Äquivalentgewichte von 450 g/val OH bis maximal 900 g/val OH.

Verbesserte Pendelhärten von 28 s und 52 s (bei 2-stündiger Härtung bei 80 °C) wurden mit Formulierungen erhalten, welche bzgl. des nichtflüchtigen Anteils der OH-PUDI-001-I 4,5% und 9,0% des Co-Polyols DEG (Gesamt-OH-Äquivalente von 1050 g/val OH und 590 g/val OH) und den Katalysator DBTDL enthielten.

Bezüglich der Tiefungswerte als Maß für die Flexibilität der Beschichtungen wurden regelmäßig Werte  $\geq 7$  mm (mit Reißen der Bleche) ermittelt.

Da insbesondere die mit der Dispersion OH-PUDI-001-I erreichbaren Filmhärten für die Optimierung im AP 7 nicht ausreichend waren, wurde angeregt, PU-Dispersionen mit deutlich erhöhter OH- oder NH-Funktionalität zu synthetisieren. Die Optimierung der Lacke - insbesondere hinsichtlich der Vernetzungsdichte und damit der Filmhärte - wurde im AP 7 mit den in Fst. 1 weiterentwickelten Dispersionen OH-PUDI-002-I (OH-Äquivalent = 1450 g/val OH) und OH-SIPUD-001-I (OH-Äquivalent = 1935 g/val OH) begonnen.

## **4.2.5 AP 5 - Einfache Rezepturen für 2K-PU-Modelllacke für die Kunststoffbeschichtung - Vorprüfung**

### **4.2.5.1 Arbeitsinhalte**

In diesem AP wurden die ursprünglich für das Formulieren von Holzlacken vorgesehene- Polyesterpolyol-basierende OH-PUDI auch in Lacken zur Beschichtung von Kunststoffen (PC und ABS) bewertet.

Dazu wurden ausgewählte Formulierungen aus dem AP 4 versuchsweise auf Polycarbonat (PC Lexan 9030, Vicat-Erweichungstemp. 145 °C) und auf ABS (Dauergebrauchstemperatur 80 °C, Formbeständigkeitstemperatur 97 °C und Vicat-Erweichungstemp. 97 °C) wie folgt appliziert und gehärtet:

120 g/m<sup>2</sup> nass mit Pinsel, 10 min Ablüften bei RT, 30 min Umluft bei 80 °C + 120 g/m<sup>2</sup> nass mit Pinsel, 10 min Ablüften bei RT, 120 min Endtrocknung bei 80 °C.

Die Beschichtungen wurden visuell und nach einem Fingernagel-Ritztest beurteilt.

### **4.2.5.2 Ergebnisse**

Die thermisch forcierte Härtung (2 h bei 80 °C Umluft) war anwendbar. Es traten keine Deformationen der einseitig beschichteten Kunststoffplatten durch Beschichtungsschrumpf und/oder durch Untergrunderweichung auf.

An den Beschichtungen auf den Kunststoffen PC und ABS wurden die gleichen Probleme sichtbar, die für die einfachen OH-PUDI-Formulierungen im AP 4 beim Beschichten der Aluminium-Prüfbleche auftraten. Die gehärteten Filme waren sehr weich (leicht ritzbar). Ebenso wie auf den Blechen waren die Beschichtungen meist stark von Mikrobäschen durchzogen oder wiesen einzelne größere Blasen auf und hatten oft eine leicht genarbte oder runzelige Oberfläche.

Danach wurden zunächst keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, da zunächst von der Fst.1 OH-PUDI mit höherer OH-Funktionalität und analoge OH-SIPUD synthetisiert werden mussten. Die Optimierung der 2K-Kunststoff-Lacke wurde im AP 8 mit den in Fst. 1 weiterentwickelten Dispersionen OH-PUDI-002-I (OH-Äquivalent = 1450 g/val OH) und OH-SIPUD-001-I (OH-Äquivalent = 1935 g/val OH) fortgesetzt.

## **4.2.6 AP 6 - Einfache Rezepturen für UV-Modelllacke für die Kunststoffbeschichtung - Vorprüfung**

### **4.2.6.1 Arbeitsinhalte**

Mangels anderer, zu diesem Zeitpunkt verfügbarer Muster wurden für die Versuche zur Beschichtung der Kunststoffe PC und ABS die bereits für das Formulieren UV-härtender Holzlacke eingesetzten UVC-PUDI und UVC-SIPUD verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Ebenso wurden für das Beschichten von PC die bereits für die Holzbeschichtung eingesetzten Startformulierungen eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Die erhaltenen Formulierungen wurden mittels 200- $\mu$ m-Rakel auf PC appliziert, 30 min bei 60 °C abgedunstet und dann mit UV-IR-Kombitrocknung gehärtet (IR-Einstellung: Oberflächentemperatur 70 °C bis 75 °C, 2 m/min; UV: Hg-Strahler, 2 m/min).

Die gehärteten Beschichtungen wurden visuell bewertet und es wurden Mikrokratzfestigkeitstests mit Auswertung der Glanz-, der Transmissions-, der Haze- und der Clarity-Änderung durchgeführt.

### **4.2.6.2 Ergebnisse**

Die physikalischen Eigenschaften der reinen Dispersionen und der ersten Flüssiglack-Startformulierungen wurden bereits im Abschnitt 4.2.3.2 ausgewertet.

Die mit dem in 4.2.6.1 beschriebenen Applikations- und Härtingsverfahren erhaltenen Beschichtungen auf PC zeigten jedoch, wie schon die Beschichtungen auf Kiefer, starke Filmstörungen (Krater, Nadelstiche und Blasen) und waren zudem auch sehr weich.

An vergleichsweise mit untersuchten Beschichtungen auf Q-Panel AL-36 wurden Trockenschichtdicken von 20  $\mu$ m gemessen.

Die an den Beschichtungen auf PC festgestellten Werte für die Mikrokratzfestigkeiten der UV-härtenden UVC-PUDI- und UVC-SIPUD-Basis-Formulierungen sind in Tabelle 4.2.7 im Abschnitt 4.2.3.2 einsehbar.

Die Optimierung der Kunststofflacke - insbesondere hinsichtlich der Härtingsbedingungen und der Additivierung – wurde im AP 8 mit den neu entwickelten Dispersionen UVC-PUDI-005-V und UVC-SIPUD-003-I begonnen.

## **4.2.7 AP iLF 7: Ausarbeitung optimierter Lackformulierungen und umfassende Prüfung der Beschichtung auf Holz**

### **4.2.7.1 Arbeitsinhalte**

Im AP 7 wurden die Rezepturen, die Applikation und die Härtingsbedingungen der bisher entwickelten physikalisch trocknenden Lacke (aus AP 2), der UV-härtenden Lacke (aus AP 3) und der 2K-PU-Lacke (aus AP 4) für die Beschichtung von Echtholz (Eiche und Kiefer) optimiert und die Eigenschaften mit den aus weiterentwickelten Lacken hergestellten Beschichtungen mit vom Typ her ähnlichen kvL und nP-kvL (aus AP 1) verglichen.

Dazu wurden folgende strukturähnliche Dispersions- bzw. Lackpaare eingesetzt:

für physikalisch trocknende Lacke:	PUDI-13 / SIPUD-12 und PUDI-17 / SIPUD 14 kvL B / nP-B
für UV-härtende Lacke:	UV-PUDI-005 / UV-SIPUD-003 kvL I / nP-I
für 2K-PU-Lacke:	OH-PUDI-002 / OH-DIPUD-001 kvL E / nP-E.

Parallel zu den untersuchten, physikalisch trocknenden Holzlacken wurde zum Vergleich ein reiner Acrylat-Dispersionslack entwickelt und appliziert, um abschätzen zu können, ob ggf. positive Eigenschaften der neuen PUDI- bzw. SIPUD-Lacke ausschließlich durch die zugesetzte Acrylat-Dispersion hervorgerufen worden sein könnten. Dabei wurden dieselben Acrylat-Dispersionen verwendet, die auch in den PUDI- und SIPUD-Lacken verwandt wurden.

Bei den Optimierungsversuchen waren für die unterschiedlichen Lacksysteme folgende Probleme zu lösen:

- Für alle Formulierungen musste die Filmhärte erhöht werden, um grundsätzlich verwertbare Lacke zu erhalten. Dabei mussten insbesondere die von der Fst. 1 neu entwickelten Bindemittel für die UV- und die 2K-Lacke in anwendbare Formulierungen eingebunden werden.
- Für alle Lacksysteme musste die mehr oder weniger stark ausgebildete Verblockungsneigung überwunden werden.
- Für die UV-Kunststoff-Lacke und die 2K-Holz- und -Kunststoff-Lacke musste die Qualität des Schichtbildes (wellig, genarbt, Krater, Nadelstiche, ...) durch Optimierung der Additivierung verbessert werden.
- Die 2K-Lacke mussten so additiviert werden, dass die Einlagerung von Mikrobläschen in die härtenden Lackfilme unterdrückt wird.
- Für die UV-Lacke musste zusätzlich das Härtingsregime so weiterentwickelt werden, dass die in den Vorversuchen durch zu hohen Energieeintrag hervorgerufenen Beschichtungsfehler ausgeschlossen werden.

Für die Optimierungsversuche mit den zur Verfügung stehenden PUDI und SIPUD wurden zur Lösung der o.g. Problemstellungen die in Tabelle 4.2.8 aufgelisteten Harze,

Additive und sonstigen Rezepturbestandteile nach Art und Zugabemenge variiert, so dass die in der Schlusszeile gegebene Anzahl der Formulierungsvarianten resultierte.

Tabelle 4.2.8 Im AP 7 eingesetzte Produkte und Anzahl der Versuchsvarianten.

Additivtyp	Lacktypen		
	phys. trocknend / Anzahl	UV / Anzahl	2K-PU / Anzahl
PUDI	2	1 UVC-...	3 OH-...
SIPUD	2	1 UVC-...	1 OH-...
Acrylatdispersionen AD	2		
Entschäumer	1	1	2
Filmbildehilfsmittel	3	2	2
UV-Absorber	1	1	
Lichtschutzadditive	1	1	
Verlaufadditive UG-Benetzung	2	1	2
Verlaufadditive Oberflächenglätte	1	1	1
in-can-Biozid	1	1	
Photoinitiatoren		2	
Rheologieadditive	1	1	1
Isocyanathärter			2
<b>Anzahl der Formulierungsvarianten im AP 7</b>	<b>19</b>	<b>15</b>	<b>12</b>

Die Lacke wurden wie folgt appliziert:

*Die Applikation ist hier auch für die Kunststoff-Substrate (gem. AP iLF 8, Abschnitt 4.2.8) beschrieben, da insbesondere die Mikrokratzfestigkeit der 2K- und der UV-Beschichtungen auf PC in beiden AP (iLF 7 und iLF 8) geprüft und zur Auswertung herangezogen wurden.*

(a) physikalisch trocknende Lacke

Echtholz (Eiche und Kiefer)

- je 3x Auftragsmenge mit Pinsel (100 g/m<sup>2</sup>) mit je 16 h Zwischentrocknung im Normalklima, nach 1. u. 2. Schicht 240-er Zwischenschliff, nach 3. Schicht für Kurzprüfungen 7 d Endtrocknung im Normalklima (≥ 14d bei Komplexprüfung der Endformulierungen).

Q-Panel AL-36, Glas und/oder PC:

- 3-schichtig mit 100- $\mu$ m-Rakel (Zwischenschliffe und Trocknung wie Hölzer)  $\Rightarrow$  Ermittlung von Trockenschichtdicke und Pendelhärte

(b) UV-härtende Lacke

Echtholz (Eiche und Kiefer):

- Spachtel,  
15 min bei 60 °C ablüften,  
3,5 m/min IR ( $\cong$  14 s, 22 - 24 °C),  
5 m/min UV (Hg-Strahler 120 W/cm)  $\cong$  700 mJ/cm<sup>2</sup>,  
240-er Zwischenschliff
- 2. Spachtel,  
15 min bei 60 °C ablüften,  
3,5 m/min IR ( $\cong$  14 s, 22 - 24 °C),  
10 m/min UV (Hg-Strahler 120 W/cm)  $\cong$  330 mJ/cm<sup>2</sup>,  
240-er Zwischenschliff
- mit Pinsel 110 g/m<sup>2</sup>  
15 min bei 60 °C ablüften,  
+ 110 g/m<sup>2</sup>,  
15 min bei 60 °C ablüften  
3,5 m/min IR ( $\cong$  14 s, 22 - 24 °C),  
5 m/min UV (Hg-Strahler 120 W/cm)  $\cong$  700 mJ/cm<sup>2</sup>

Q-Panel AL-36, PC und ABS:

- Rakel 200  $\mu$ m oder 2x 100  $\mu$ m (mit Zwischentrocknung 15 min 60 °C),  
15 min bei 60 °C ablüften  
3,5 m/min IR ( $\cong$  14 s, 22 - 24 °C)  
5 m/min UV (Hg-Strahler 120 W/cm)  $\cong$  700 mJ/cm<sup>2</sup>

(c) 2K-PU-Lacke

Echtholz (Eiche und Kiefer)

- Lackauftrag wie oben,  
mit Zwischentrocknung 16 h 35 °C Umluft,  
240-er Zwischenschliff,  
Endtrocknung 3 d 35 °C Umluft,  
anschließend 7 d Normklima

Q-Panel AL-36, PC und ABS:

- 2K-PU: 2  $\times$  90 g/m<sup>2</sup> bzw. 2K-SiPUD : 2  $\times$  180 g/m<sup>2</sup>,  
mit Zwischentrocknung: 10 min Ablüften + 30 min 80 °C Umluft,  
Endtrocknung: 10 min Ablüften + 120 min 80 °C Umluft,  
anschließend 7 d Normklima

Die in der Entwicklungsphase erhaltenen Einzelformulierungen wurden den im Folgenden beschriebenen Kurzprüfungen unterzogen:

- Für die Beschichtungen der Hölzer mit physikalisch trocknenden Lacken wurden die Trockengrade nach 4 h, 16 h und 7 d bestimmt.
- Alle Beschichtungen wurden visuell hinsichtlich Untergrundbenetzung, Oberflächengüte, Blasen, Klarheit und Verblockungsneigung beurteilt.
- An den Aluminiumprüfblechen (Q-Panel AL-36) wurden die Trockenschichtdicke und die Flexibilität (Tiefung) gemessen.
- Die Pendelhärten wurden für rein physikalisch trocknende Lacke auf Q-Panel AL-36 und für UV- sowie 2K-Lacke auf PC ermittelt.
- An den beschichteten Hölzern wurden die Lackhaftung und die Mikrokratzfestigkeit geprüft. Vergleichsweise wurde dazu die Mikrokratzfestigkeit der analogen Beschichtungen auf PC mit Auswertung der Haze- und der Clarity-Änderung untersucht.

Die entwickelten Schlussformulierungen wurden wie die kvL in AP 1 umfassend geprüft.

#### 4.2.7.2 Ergebnisse für die Bestimmung auf Holz

Durch Zusatz von Additiven zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, zur Entgasung und zur Unterdrückung der Kraterbildung und der Verblockung konnte das Filmbild für alle Lacktypen verbessert werden, so dass mit den Schlussformulierungen glatte, störungsfreie und somit verwertbare Lackschichten zur Verfügung standen.

Die Schlussformulierungen sind im Anhang (Abschnitt 7.2) dargestellt.

In der Fst. 2/4 wurden die im folgenden ausgewerteten Prüfungen nach lacktechnischen Gesichtspunkten durchgeführt und im Vergleich zu den für Holzbeschichtungen untersuchten kvL und nP-kvL gleichen Grundtyps betrachtet.

Zunächst wurde die Entwicklung der Trockengrade der physikalisch trocknenden Lacke beobachtet. Nach 4 h wurde an den Beschichtungen mit den PUDI-, den SIPUD-Lacken und den vergleichsweise hergestellten Reinacrylat-Lack TG = 7 festgestellt. Die analogen kvL B und nP-B hatten nach 4 h einen TG von 6.

Die auf Aluminiumprüfblechen (Q-Panel AL-36) festgestellten Trockenschichtdicken entsprachen ungefähr denen der analogen kvL und nP-kvL, wobei der deutlich geringere Anteil an nichtflüchtigen Bestandteilen der PUDI und SIPUD das Applizieren höherer Trockenschichtdicken erschwerte.

**Tabelle 4.2.9 Trockenschichtdicken der Beschichtungen für Eiche und Kiefer - ermittelt an parallel beschichteten AL-36-Prüfblechen (alle Trockenschichtdicke in µm).**

	ohne nP	mit nP	Reinacrylat
physikalisch trocknend	70	50	80
UV-härtend	(1)	(1)	

2K-PU	85	80	
kvL B (phys. trockn.)	135	100	
kvL I (UV-härtend)	65	70	
kvL E (2K-PU)	90	90	

(1) Trockenschichtdicken wurden nur für die Beschichtung von Kunststoffen ermittelt

Für nahezu alle Beschichtungen wurde, unabhängig von der Herstellungsvariante (mit und ohne nP; nP in der Synthese für die SIPUD's erzeugt oder nachträglich in kvL zu nP-kvL eingearbeitet), eine ausgezeichnete Haftung auf Eiche und Kiefer festgestellt. Hiervon ausgenommen waren lediglich der vergleichsweise hergestellte Acrylat-Lack und der UV-härtende, nP-freie PUD-Lack (Haftung auf beiden Holzarten mit Gitterschnittbewertung 2).

Die Pendelhärten der physikalisch trocknenden PUD- und SIPUD-Lacke waren mit den analogen kvL und nP-kvl vergleichbar, die der UV-PUD und UV-SIPUD lagen deutlich höher als die der analogen kvL. Bei den 2K-PU-Systemen wurden für die kvL höhere Werte gefunden, was am ehesten auf die niedrige OH/NH-Funktionalität der im Projekt synthetisierten Bindemittel und die damit verbundene, geringere Vernetzung zurückgeführt werden kann. Generell wurden an den nP-haltigen Lackschichten i.d.R. geringfügig höhere Pendelhärten als an den nP-freien Systemen festgestellt.

Die Flexibilität aller Beschichtungen lag im gleichen Bereich. Es wurden Tiefungswerte von 6,9 mm bis 7,9 mm erreicht. (mit Ausnahme der physikalisch trocknenden kvL B und nP-B; beide > 9,5 mm).

Die zentrale Frage des Projekts bestand jedoch darin, festzustellen, ob Nanopartikel (nP) in mit einem Anteil von  $\leq 20$  Masse-% der Beschichtung geeignet sind, die Empfindlichkeit der Beschichtungsoberflächen gegen Mikrokratzer zu verringern und ob dieser Effekt mit im Syntheseprozess der Bindemittelherstellung kovalent an die Polymermatrix gebundenen Silica-Strukturen eher erreicht wird als mit den nachträglich in ausformulierte Lacke eingearbeiteten nP.

Dazu wurden die Beschichtungen mit Lacken der von der Fst. 1 bereitgestellten PUDI- und SIPUD-Bindemittel auf Eiche und Kiefer mit Beschichtungen verglichen, die durch Applikation von kvL und von nachträglich mit nP zu nP-kvL modifizierten typgleichen Lacken gemäß AP 1 erhalten wurden. Die Mikrokratzerversuche nach dem MARTINDALE-Verfahren wurden durch Glanzmessungen nach der für Parkett vorgeschriebenen Norm (Verfahren A; s. Anhang A2) ausgewertet. Vergleichsweise wurden die Lacke auch auf transparenten Untergründen (Glas und teilweise PC) hergestellt, um die Mikroverkratzung durch Transmissionsmessungen (hier insbesondere Haze und Clarity) auswerten zu können. Die Ergebnisse, die für die Holzuntergründe durch Detektion der Glanzänderung erhalten wurden, sind in Abbildung 4.2.6 veranschaulicht. Die Haze- und Clarity-Änderung der Beschichtungen auf Glas bzw. PC durch Mikrokratzer wurde in den Abbildung 4.2.7 und Abbildung 4.2.8 dargestellt.

Abbildung 4.2.6 verdeutlicht, dass weder für die Versuchsmaterialien auf Basis der PUDI- und SIPUD-Dispersionen noch für die kvL mit nachträglich eingearbeiteten nP Verbesserungen der Mikrokratzfestigkeit erkennbar sind, wenn die Auswertung über die Glanzabnahme auf Holzsubstraten erfolgt.

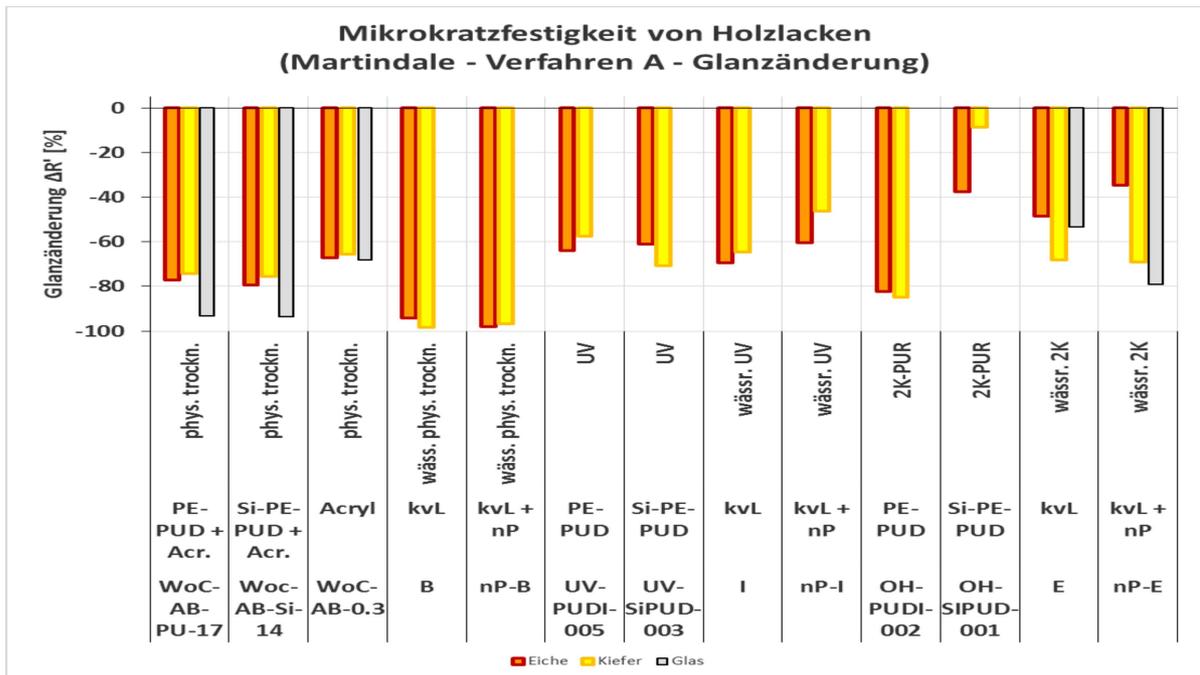
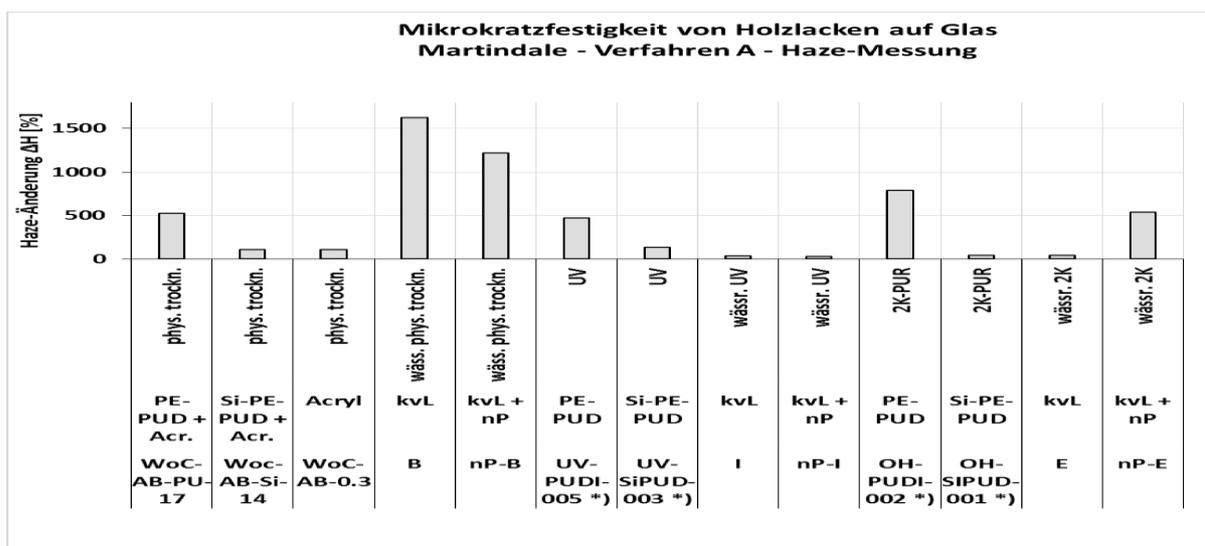


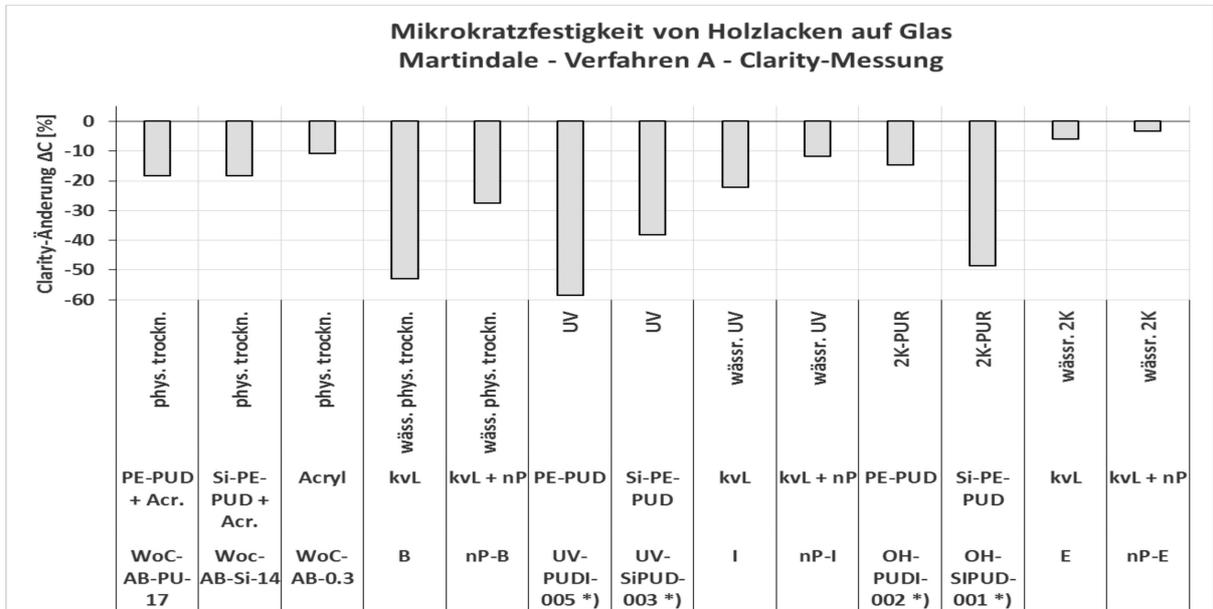
Abbildung 4.2.6 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Glanzänderung der Beschichtungen auf Eiche und Kiefer.

Aus Abbildung 4.2.7 und Abbildung 4.2.8 ist jedoch zu erkennen, dass bei einer Auswertung auf transparenten Untergründen (hier: Glas) für die PUDI-/SIPUD-Systeme und für den kvL B sehr wohl positive Auswirkungen des nP-Anteils nachzuweisen sind (bei 2K-PU PUDI/SIPUD allerdings nur anhand des Haze zu erkennen).



\*) auf PC

Abbildung 4.2.7 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Haze-Änderung der Beschichtungen auf Glas bzw. PC.



\*) auf PC

Abbildung 4.2.8 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Clarity-Änderung der Beschichtungen auf Glas bzw. PC.

Die Ergebnisse zur Ritzhärte sind in Abbildung 4.2.9 dargestellt.

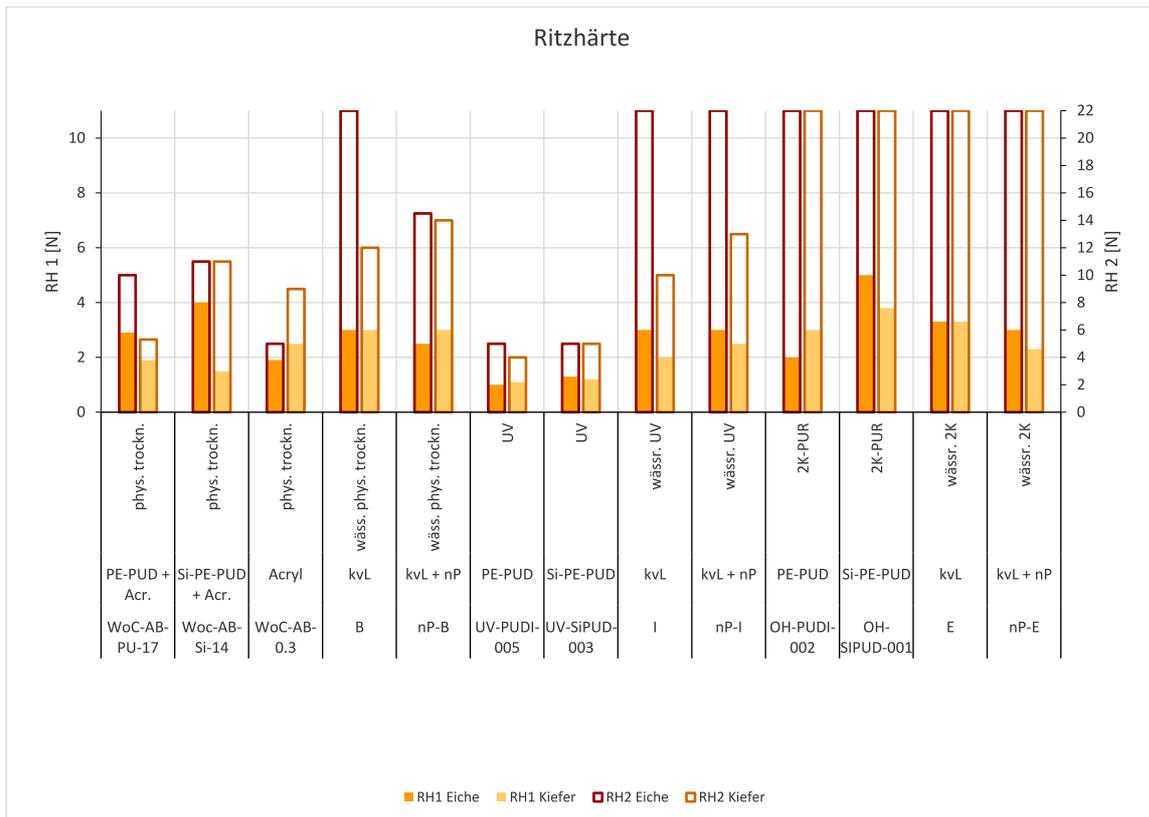


Abbildung 4.2.9 Ritzhärte (RH1 und RH2) auf Eiche und Kiefer.

Die RH 1 (erste sichtbare Kratzspur) ergibt für die PUDI- und SIPUD-Systeme Resultate, die mit den kvL und nP-kvL vergleichbar sind (1,0 N bis 5,0 N ggü. 2,5 N bis 3,3 NI). Die Ergebnisse sind jedoch sehr indifferent nach Holzart und Lacksystem, d.h. es ist keine Regelmäßigkeit ableitbar, auch nicht hinsichtlich eines Einflusses der nP.

Die Werte der RH 2 (Durchritzen bis zum Untergrund) zeigen für alle Beschichtungen bei RH2 < 20 N mit nP tendenziell um bis ca. 4 N höhere Ritzhärten als ohne nP. Jedoch ergeben sich für das physikalisch trocknende und das UV-härtende PUDI-/SIPUD-System i.d.R. geringere Ritzhärten als die kvL ohne und mit nP (5,0 N - 11 N ggü. 10 N - > 20 N).

Die Ergebnisse zur Abriebfestigkeit (Taber Abraser/Masseverlust, s. Abbildung 4.2.10) ergeben auf Eiche und Kiefer für die physikalisch trocknenden und die UV-härtenden PUDI- und SIPUD-Formulierungen Ergebnisse, die jenen der kvL und nP-kvL vergleichbar sind (Alle streuen von 30 mg bis 60 mg und sind hinsichtlich nP-Gehalt und Holzart indifferent.). Die Muster 2K-PUDI und 2K-SIPUD deuten geringe Vorteile ggü. 2K-kvL und 2K-nP-kvL an (Differenz 2K-PUDI - 2K-kvL 10 mg - 15 mg und 2K-SIPUD - 2K-nP-kvL ca. 15 mg).

Allerdings war mit nP i.d.R. ein höherer Masseverlust durch Abrieb als ohne nP festzustellen.

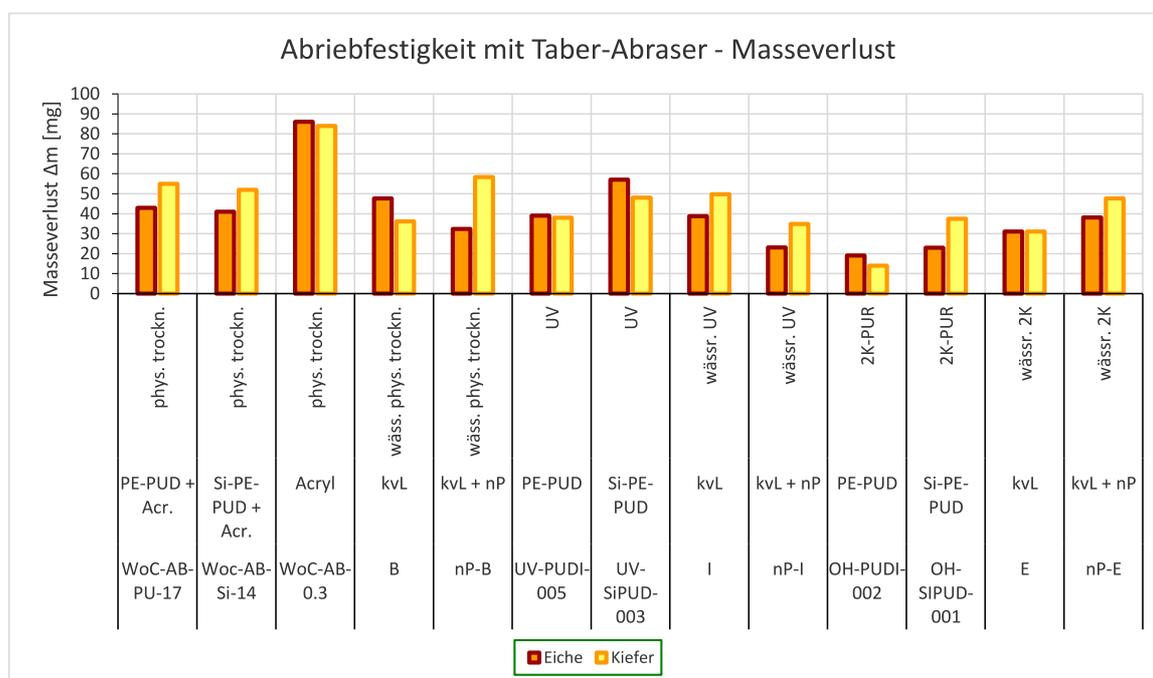


Abbildung 4.2.10 Masseverlust durch Abriebprüfung, ermittelt auf Eiche und Kiefer.

### 4.2.7.3 Physikalisch trocknende, UV-härtende und 2K-PU-Schlussformulierungen - Lackmuster an Fst. 3

Muster der physikalisch trocknenden Lacke WoC-AB-PU-17-02, WoC-AB-Si-14-02, WoC-AB-0,3-02, der UV-härtenden Lacke UV-PUD-005-VII-02, UV-SiPUD-003-I-02 und der 2K-PU-Lacke (incl. Härter) 2K-PU-02-02-2B und 2K-SiPUD-01-01-1 (vgl. Tabelle 4.2.9) wurden der Fst. 3 zur industrienahen Beschichtung und zur komplexen Prüfung für Holzbeschichtungen im Vergleich zu den bereits im AP 1 bereitgestellten kvL und nP-kvL zugesandt.

Die Rezepturen dieser finalen Lackformulierungen sind im Anhang 6.2 dargestellt.

## **4.2.8 AP 8 - Optimierung finaler Lackformulierungen für Kunststoffe und Erfassung ihrer komplexen Oberflächeneigenschaften**

### **4.2.8.1 Arbeitsinhalte**

Im AP 8 wurden die Rezepturen, die Applikation und die Härtingsbedingungen der zuvor entwickelten, UV-härtenden, einfachen Lackformulierungen aus AP 6 und der einfachen 2K-PU-Lacke aus AP 5 für die Beschichtung von Kunststoffen (PC und ABS) optimiert und die Eigenschaften der mit den weiterentwickelten Lacken hergestellten Beschichtungen mit vom Typ her ähnlichen kvL und nP-kvL aus AP 1 verglichen.

Dazu wurden folgende strukturähnliche Dispersions- bzw. Lackpaare eingesetzt:

für UV-härtende Lacke: UV-PUDI-005 / UV-SIPUD-003  
kvL: 100%-UV-Lacke MK / nP-MK

für 2K-PU-Lacke: OH-PUDI-002 / OH-SIPUD-001  
kvL: lösemittelhaltige dual-cure-Lacke LK / nP-LK

als Beispiel für wasserbasierende kvL: physikalisch trocknende Lacke NK / nP-NK.

Zusätzlich wurde von der Fst. 1 die polycarbonatbasierte Dispersion OH-PC-PUDI-01-I bereitgestellt, welche speziell für das Formulieren von 2K-Lacken für die Kunststoffbeschichtung vorgesehen war. Das Produkt wurde jedoch im Rahmen des Projektes nicht mehr geprüft, weil die Laufzeit beendet war und weil auch keine analoge OH-PC-SIPUD- und auch keine entsprechenden UVC-PC-PUDI bzw. UVC-PC-SIPUD zur Verfügung standen.

Es wurden die bereits im AP 7 genannten Komponenten verwandt und wie dort angegeben in Art und Zugabemenge variiert (vgl. Tabelle 4.2.8 im Abschnitt 4.2.7.1).

Die für das Beschichten von Holz angewandten Formulierungsvarianten wurden so angepasst, dass sie gleichzeitig für das Beschichten der Kunststoffe PC und ABS geeignet waren. Sie wurden zum Überprüfen der nach AP 8 geforderten Eigenschaften parallel zum AP 7 (mit den in Abschnitt 4.2.7.1 beschriebenen Techniken) auf den genannten Kunststoffen appliziert und hinsichtlich der Eigenschaften der hiermit erhaltenen Beschichtungen bewertet. Daraus resultierten für UV-härtende Kunststofflacke Formulierungsarbeiten in 8 Versuchsserien und für 2K-PU-Kunststofflacke Formulierungsarbeiten in 2 Versuchsserien.

Die Applikation, die Trocknung und die Härtung der UV-Lacke wurden so optimiert, dass die bereits im Abschnitt 4.2.7.1 beschriebenen, härtingsbedingten Beschichtungsfehler unterdrückt wurden. Die Lacke wurden mit den dort bereits beschriebenen Technologien auf Q-Panel AL-36, PC und ABS appliziert.

Die in der Entwicklungsphase erhaltenen Einzelformulierungen wurden dem im Folgenden beschriebenen Kurzprüfprogramm unterzogen:

- Alle Beschichtungen wurden visuell hinsichtlich Untergrundbenetzung, Oberflächengüte, Blasen, Klarheit und Verblockungsneigung beurteilt.

- An den Aluminiumprüfblechen (Q-Panel AL-36) wurde die Trockenschichtdicke und die Flexibilität (Tiefung) gemessen.
- An den Beschichtungen auf PC und ABS wurden die Pendelhärten, die Lackhaftung und die Mikrokratzfestigkeit mit Auswertung der Glanzänderung und zusätzlich auf PC mit Auswertung der Haze- und der Clarity-Änderung untersucht.
- Die entwickelten Schlussformulierungen wurden analog der im AP 1 für die kvL und nP-kvL beschriebenen Komplexprüfung der Kunststoffbeschichtungen untersucht.  
Die erhaltenen Prüfergebnisse wurden im Vergleich zu strukturähnlichen kvL und nP-kvL ausgewertet.

#### **4.2.8.2 Ergebnisse - UV-härtende und 2K-PU-Kunststofflacke im Vergleich zu kvL**

Durch Zusatz von Additiven zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, zur Entgasung und zur Unterdrückung der Kraterbildung und der Verblockung sowie insbesondere durch Veränderung des Härtingsregimes für die UV-härtenden Lacke konnte das Filmbild auch auf den beschichteten Kunststoffsubstraten PC und ABS für alle Lacktypen so verbessert werden, dass auch hier glatte, störungsfreie und somit verwertbare Lackschichten erhalten wurden.

Die in den entwickelten Schlussrezepturen (s. Anhang 6.2) eingesetzten Rezepturbestandteile sind, da die Rezepturentwicklung parallel zu den Echtholz-Substraten (mit Eignungsprüfung auf den Hölzern und auf PC und ABS) durchgeführt wurde, mit denen der Holzlacke identisch (einsehbar im Abschnitt 4.2.7.2, Tabelle 4.2.9).

Für das Beschichten von Kunststoffen standen keine industriell hergestellten 2K-PU-Wasserlacke und keine UV-härtenden Wasserlacke zur Verfügung. Zu Vergleichszwecken konnten daher nur folgende kvL und nP-kvL herangezogen werden:

- NK und nP-NK (physikalisch trocknender Wasserlack, für die Kunststoffbeschichtung an sich weniger relevant)
- MK und nP-MK (100-%-UV-Lack)
- LK und nP-LK (lösemittelhaltiger dual-cure-Lack)

Die Trockenschichtdicken betragen stets ca. 20 µm - 30 µm.

Die Pendelhärtewerte der PUDI- und SiPUD-Formulierungen wie auch die der kvL und nP-kvL lagen bei 150 s - 190 s. Ausgenommen hiervon waren das 2K-PUDI und 2K-SiPUD mit nur 20 s - 70 s, wobei die Pendelhärte des nP haltigen Systems geringfügig kleiner war als die des nP-freien.

Die Tiefungswerte (Flexibilitäten) der UV-gehärteten PUDI- und SiPUD-Systeme lagen deutlich niedriger als bei den kvL (1,5 mm ggü. 7 mm), für 2K-PUDI/SiPUD dagegen höher höher (7 mm ggü. 3 mm bei den entsprechenden kvL). Die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von nP hatte hierbei keinen Einfluss.

Die Untergrundhaftung (Gitterschnittwert nach Klebbandabriss) ergab fast immer sehr gute Ergebnisse (Gt. 0), ausgenommen nur für UV-PUDI- und UV SIPUD (Gt. 5 auf PC, sehr starke Schwankungen auf ABS).

Auch für die Kunststoffbeschichtungen war in erster Linie aufzuklären, ob Nanopartikel (nP) in mit einem Anteil von  $\leq 20$  Masse-% der Beschichtung geeignet sind, die Empfindlichkeit der Beschichtungsoberflächen gegen Mikrokratzer zu verringern und ob dieser Effekt mit im Syntheseprozess der Bindemittelherstellung kovalent an die Polymermatrix gebundenen Silica-Strukturen eher erreicht wird als mit nachträglich in ausformulierte Lacke eingearbeiteten nP.

Dazu wurden die Beschichtungen mit Lacken der von der Fst. 1 bereitgestellten PUDI- und SIPUD-Bindemittel auf PC und ABS mit Beschichtungen verglichen, die durch Applikation von kvL und von nachträglich mit nP zu nP-kvL modifizierten (hier leider nicht typgleichen) Lacken gemäß AP 1 erhalten wurden. Die Mikrokratzerversuche nach dem MARTINDALE-Verfahren wurden durch Glanzmessungen nach der für Parkette vorgeschriebenen Norm (Verfahren A; s. Anhang A2) und durch Transmissionsmessungen auf PC (hier insbesondere Haze und Clarity) ausgewertet.

Die Ergebnisse, die durch Detektion der Glanzänderung erhalten wurden, sind im Abbildung 4.2.11 dargestellt.

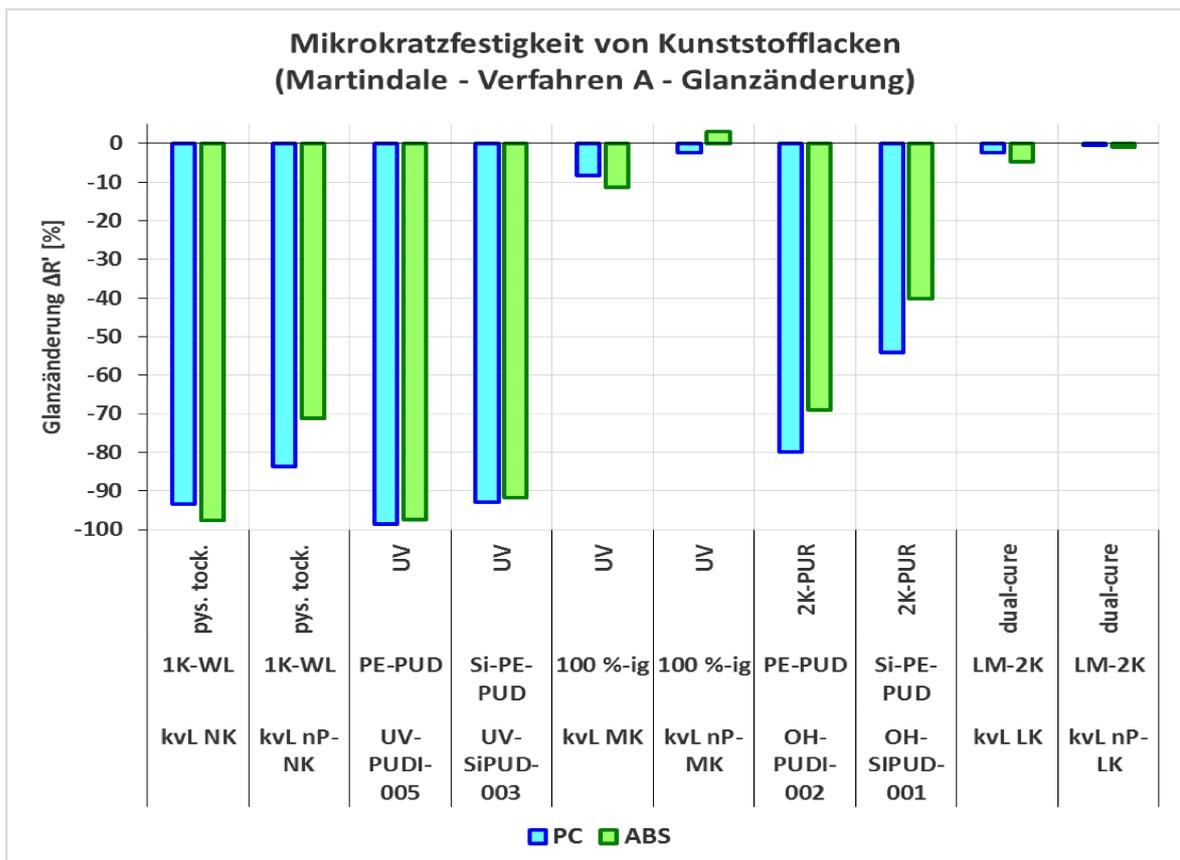


Abbildung 4.2.11 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Glanzänderung der Beschichtungen auf PC und ABS.

Anhand von Abbildung 4.2.11 ist zunächst festzustellen, dass mit nP immer ein geringerer Glanzverlust, d.h. eine mehr oder weniger höhere Mikrokratzfestigkeit als ohne nP gefunden wird.

Dabei zeigen die UV-härtenden und die 2K-vernnetzenden kvL und nP-kvL generell eine deutlich höhere Mikrokratzfestigkeit, d.h. alle 4 Systeme erfüllen die Kratzfestigkeitsklasse 1 (wobei diese Lacktypen eigentlich nicht mit wässrigen Dispersionen vergleichbar sind).

Das UV- und das 2K-härtende PUDI-/SIPUD-System wie auch das kvL NK/nP-NK sind deutlich kratzempfindlicher. Außerdem waren für die SIPUD- ggü. den PUDI-Systemen beim Auswerten der Glanzänderung kaum gravierende Verbesserungen festzustellen (UV: beide noch MK-Klasse 5; 2K-PUDI MK-Kl. 4 / 2K-SIPUD MK-Kl. 3).

Die Mikrokratzfestigkeit (Martindale, Auswertung nach Haze-Änderung und Clarity; Abbildung 4.2.12 und Abbildung 4.2.13) ergibt dagegen ein etwas anderes Bild.

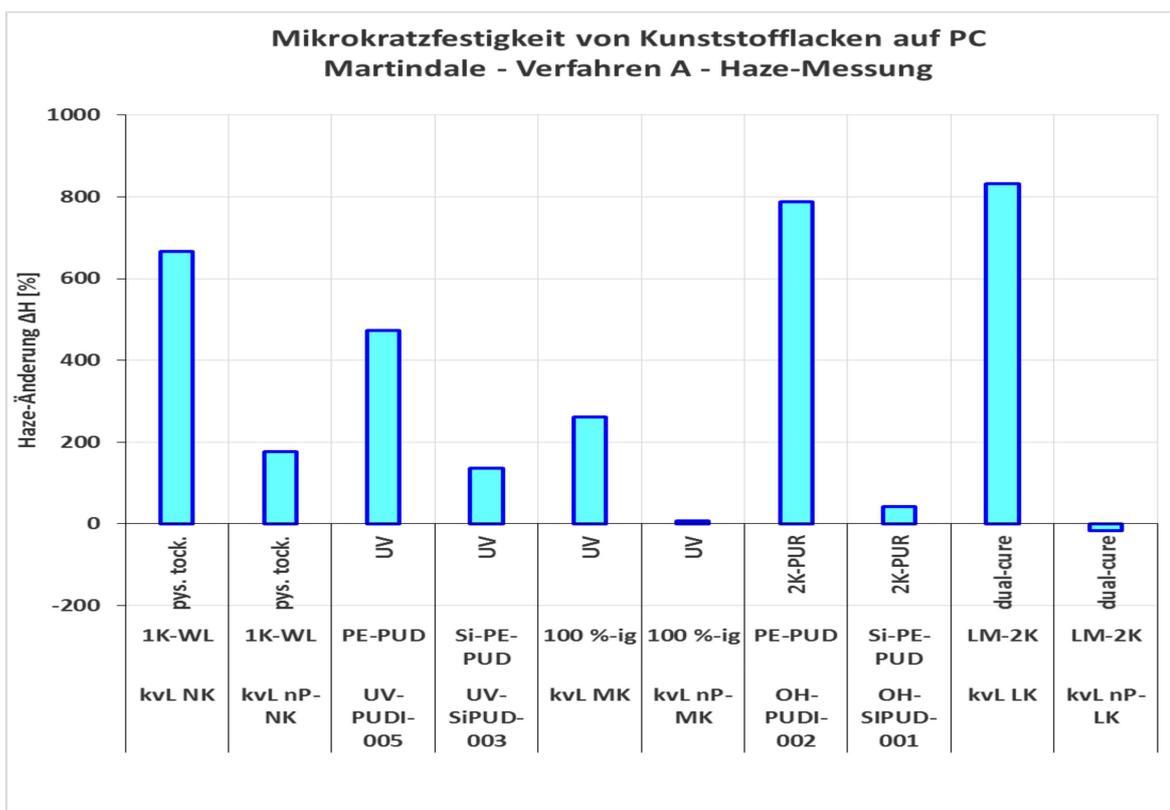


Abbildung 4.2.12 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Haze-Änderung der Beschichtungen auf PC.

Analog zum Verhalten der Glanzänderungen wird hier stets eine (deutlich!) geringere Haze-Änderung und in der Mehrzahl der Fälle ein geringerer Clarity-Verlust (Ausnahme 2K-PUDI ggü. 2K-SIPUD) in Gegenwart von nP gefunden.

Während die Haze-Änderungen der unterschiedlichen kvL-/nP-kvL- und PUDI-/SIPUD-Systeme in mehr oder weniger vergleichbaren Größenordnungen liegen, belegen die Clarity-Änderungen eine schlechtere Mikrokratzbeständigkeit der im Projekt synthetisierten Dispersionen, verglichen mit den kvL (die allerdings auch auf ganz anderer Basis beruhen).

Hierbei ist allerdings mit in Betracht zu ziehen, dass die Clarity- und Haze-Werte kvL – insbesondere auf Kunststoff – häufig schon vor der Kratzbeanspruchung eine Eintrübung infolge des nP-Zusatzes aufzeigen (vgl. Abschnitt 4.2.1.2.2).

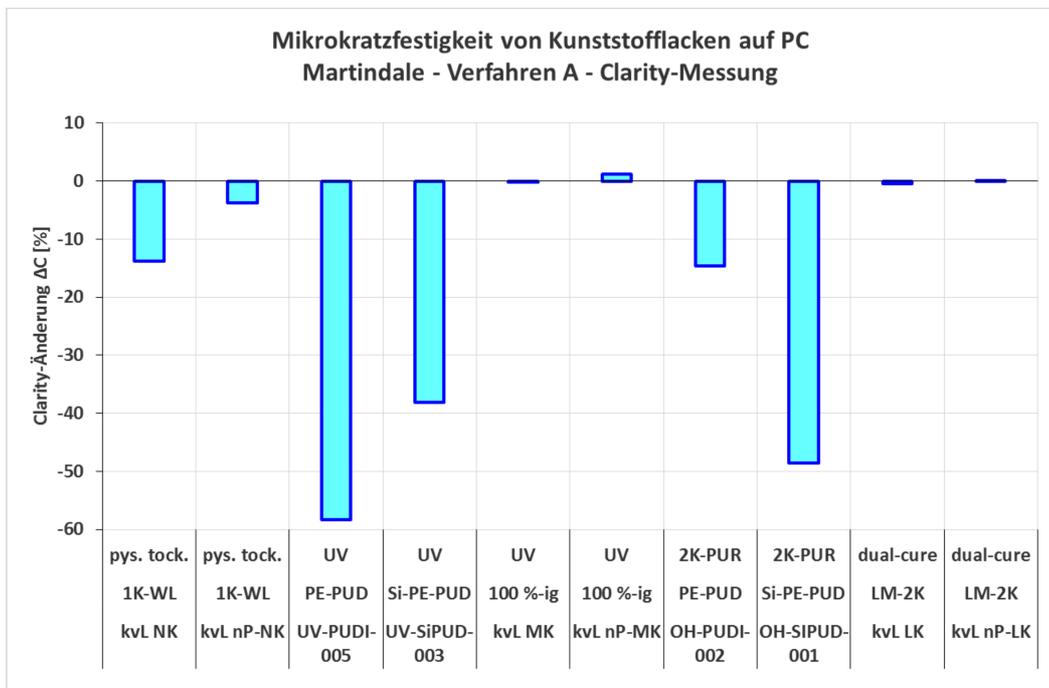


Abbildung 4.2.13 Durch Mikrokratzer hervorgerufene Clarity-Änderung der Beschichtungen auf PC.

Die Ritzhärte (RH) der PUDI- und SiPUD-Materialien waren im Allgemeinen schwächer als bei den kvL (Abbildung 4.2.14). Dabei lag die RH 1 (sichtbar) für PUDI und SIPUD meist niedriger als bei den kvL (2,2 N bis 4 N ggü. 6 N bis 8 N), außer bei 2K. Aus dem nP-Zusatz ergaben sich keine signifikanten Veränderungen.

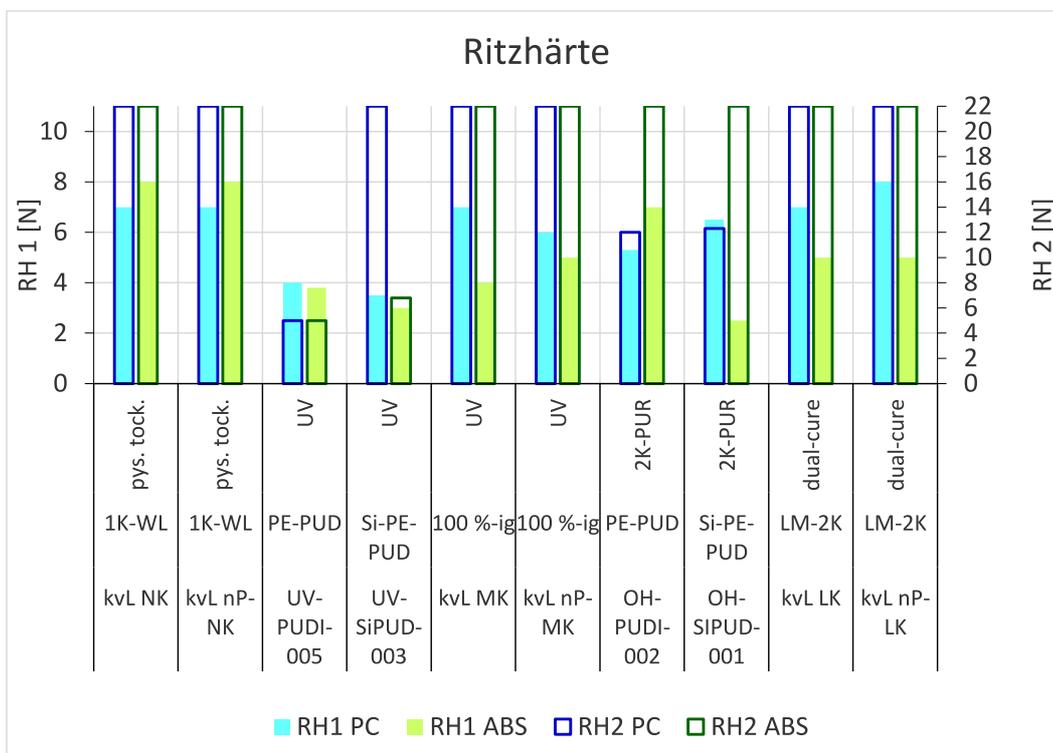


Abbildung 4.2.14 Ritzhärte (RH1 und RH2) auf PC und ABS.

Die RH 2 (bis zum Untergrund) war für PUDI und SIPUD waren i.d.R. ebenfalls schwächer als bei den kvL (2 N - 6 N ggü. > 20 N).

Ausnahmen bildeten das UV-SIPUD auf PC und beide 2K-Dispersionen (d.h. PUDI und SIPUD) auf ABS (auch > 20 N).

Auch hier waren die Ergebnisse ohne und mit nP für die kvL alle gleich. Für die PUDI- und SIPUD-Materialien wurden (vom Untergrund abhängig) indifferente Ergebnisse gefunden.

Die Abriebfestigkeit (Taber-Masseverlust, Abbildung 4.2.15) war für UV-PUDI und SIPUD ebenfalls i.d.R. schwächer als für die kvL (10 mg bis 42 mg ggü. < 10 mg). Nur für die 2K-PUDI-/SIPUD-Systeme auf PC besser als kvL (5 mg ggü. 35 mg) UV mit nP schwächer - 2K mit nP wurden z.T. bessere Resultate gefunden.

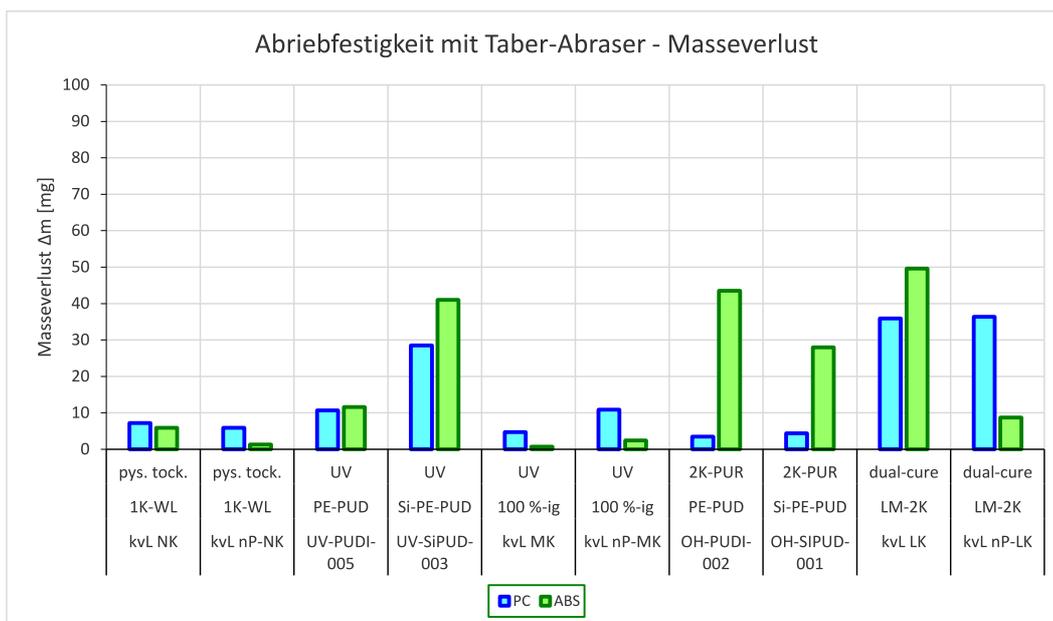


Abbildung 4.2.15 Masseverlust durch Abriebprüfung, ermittelt auf PC und ABS.

Die Oberflächenenergie der ausgehärteten Beschichtungen wurde auf ABS bestimmt (Abbildung 4.2.16). Die Mehrzahl der Werte liegt in einem engen Bereich von 24 mN/m – 32 mN/m, wobei sich mit und ohne nP keine signifikanten Unterschiede ergeben. Die höchsten Gesamt-Oberflächenenergien werden durch das 2K-PUDI-/SIPUD-System erreicht, aber auch hier ist man mit 55 – 60 mN/m noch sehr weit vom hydrophoben Bereich entfernt.

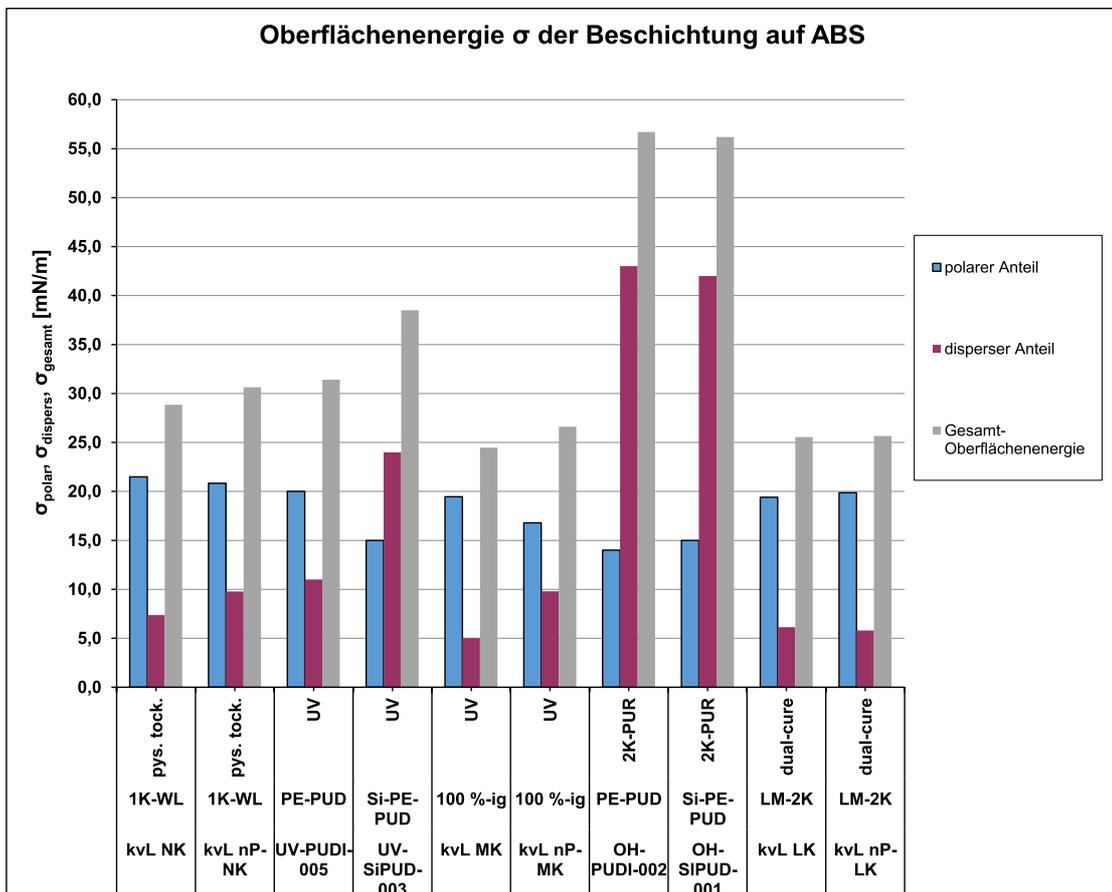


Abbildung 4.2.16 Oberflächenenergie der ausgehärteten Beschichtungen auf ABS.

Die Chemikalienbeständigkeit (gegen A = 10%-ige Citronensäure, B = wässrige Lösung eines basischen Reinigers und C = Motorenöl) wurde auf Polycarbonat bewertet (Abbildung 4.2.17). Für alle Proben gilt die Note „0“ nach DIN EN ISO 4628-1 (0 = keine Schädigung), ausgenommen UV-PUDI (Note 4 für A und B) sowie UV-SIPUD (Note 1 für B und C).

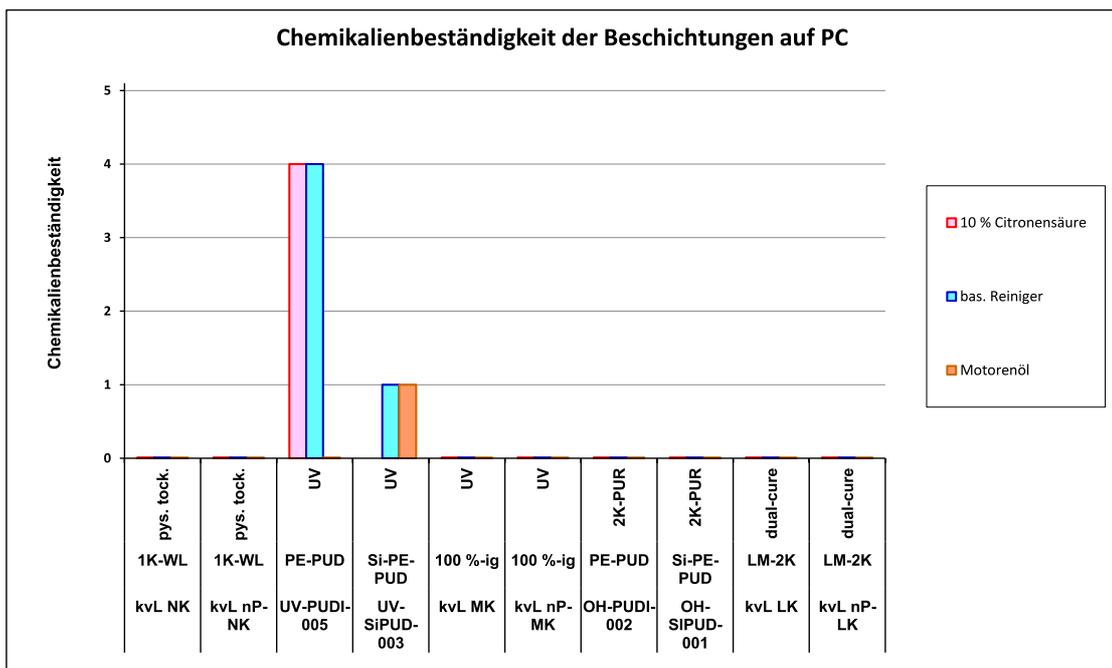


Abbildung 4.2.17 Chemische Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtungen auf PC.

Die Farbabweichung durch die Beschichtungen ggü. dem unbeschichteten Substrat (weißes ABS) sind in Abbildung 4.2.18 dargestellt.

Die Systeme UV-kvL und UV-nP-kvL sowie 2K-PUDI ergeben mit  $\Delta E^*$  um 3 (hervorgerufen durch einen Gelbstich  $\Delta b^*$  um +3,0) deutliche Veränderungen.

Die anderen Materialien zeigen kaum wahrnehmbare Verfärbungen (alle  $0,4 < \Delta E^* < 1,5$ ).

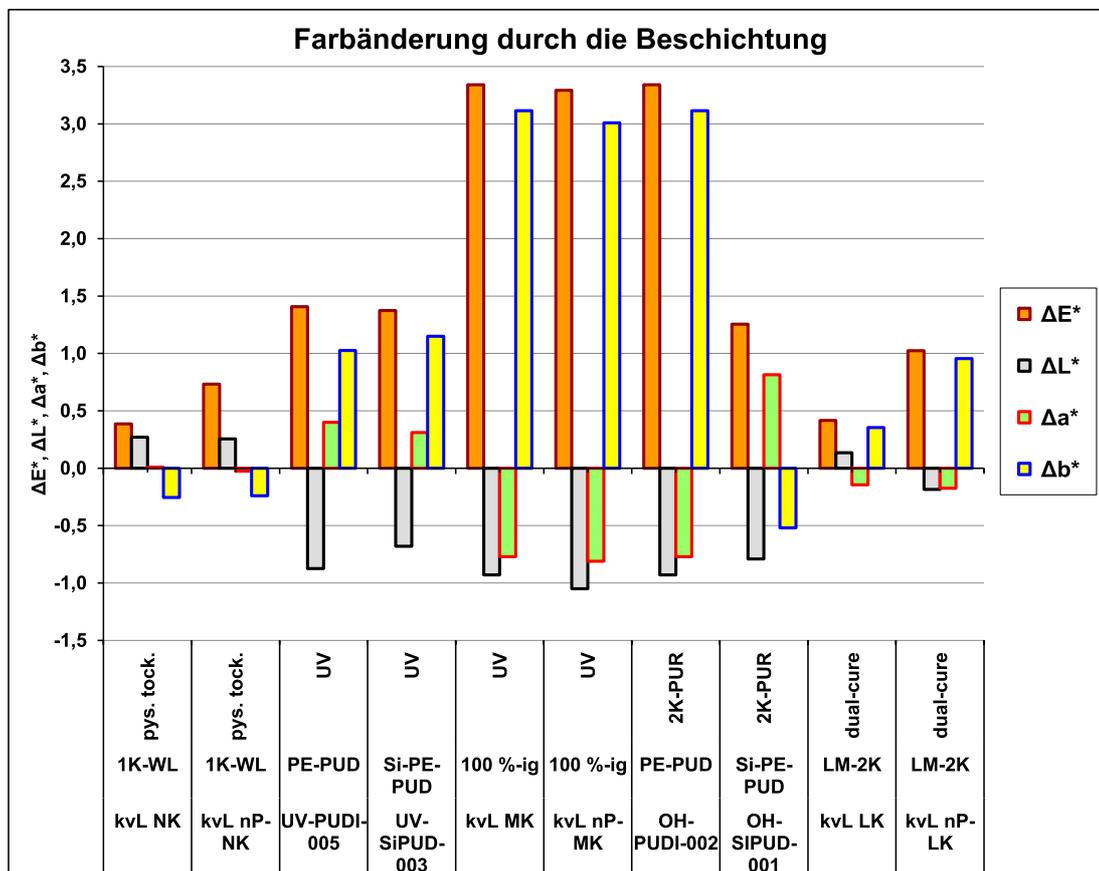


Abbildung 4.2.18 Farbänderung im Vergleich zum unbeschichteten ABS-Substrat.

Die Bewitterungsstabilität wurde durch QUV-UV-B-Prüfung von Proben auf weißem ABS und nachfolgende- Glanz- und Farbänderung bewertet (Abbildung 4.2.19). Hierbei wurden die Proben 336 h (mit 4-h-Wechseln von trockener UV-B-Bestrahlung und Betauungsphasen ohne UV-Exposition) ausgelagert.

Die Systeme UV-kvL (100%-ig) und 2K-kvL waren ohne und mit nP-Zusatz sehr stabil (alle  $\Delta E^* < 4,4$  - hervorgerufen durch Gelbstich  $\Delta b^*$  um +2,3 bis +3,9, und Glanzverluste von max. 7,0%).

UV- und 2K-PUDI sowie UV- und 2K- -SIPUD zeigten deutlich wahrnehmbare Verfärbungen (alle  $\Delta E^*$  13,1 - 25,3 - hervorgerufen durch Gelbstich  $\Delta b^*$  um +9,5 bis +24,9) und Glanzverluste (76% - 93%).

Der konventionell trocknende 1K-kvL zeigte ebenfalls deutliche Farbveränderungen, ist aber hinsichtlich des Glanzes relativ stabil.

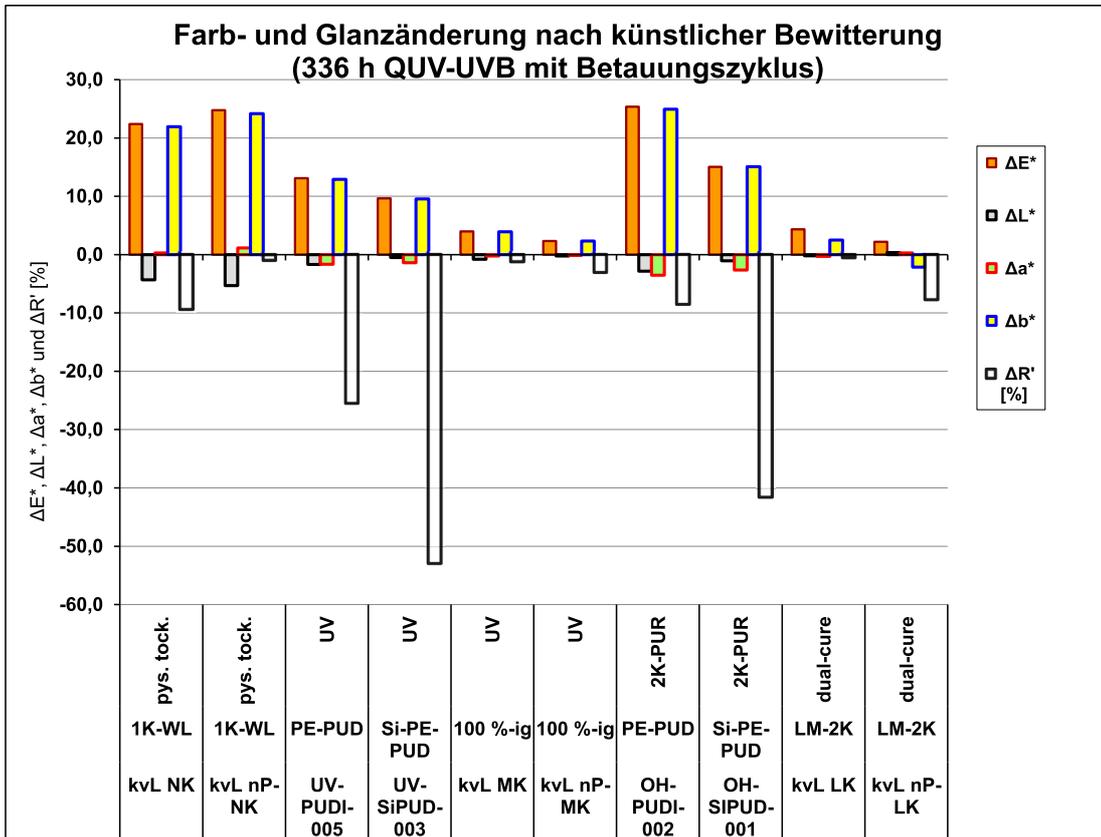


Abbildung 4.2.19 Farb- und Glanzänderung infolge UV-B, ermittelt auf weißem ABS.

## **4.2.9 Methodische Untersuchungen zur Charakterisierung der Mikrokratzfestigkeit**

### **4.2.9.1 Arbeitsinhalte**

Zusätzlich zum eigentlichen Projektgegenstand der Fst. 2/4 wurden die Mikrokratzfestigkeitsmessungen an den Beschichtungen mit Holzlacken auf Glas und mit Kunststofflacken auf dem transparenten PC nach dem Glanzänderungsverfahren (eigentlich für Parkettbeschichtungen entwickelt) mit Messungen der Transmissions-, Haze- und Clarity-Änderung (T-H-C) verglichen und versucht, ggf. vorhandene Korrelationen aufzuklären.

Ebenso wurden die o.g. Messungen der Mikrokratzfestigkeit in Relation zu den Pendelhärten, den Ritzhärten und den Abriebfestigkeiten (Taber-Verfahren mit Auswertung des Masseverlustes und mit Auswertung der Haze-Änderung transparenter Untergründe) ausgewertet.

### **4.2.9.2 Ergebnisse**

Zur Bewertung der Mikrokratzfestigkeit an Beschichtungen auf transparenten Kunststoffen (und ggf. auch auf beschichteten Gläsern) scheinen die „T-H-C“-Messungen besser geeignet. Jedoch spreizen die Transmissions-Messwerte zu gering, um geringere Qualitätsunterschiede identifizieren zu können.

Haze- und Clarity-Messungen könnten ein methodischer Ansatz zur Charakterisierung der Mikrokratzfestigkeit transparenter Materialien sein.

Das Beurteilen der Mikrokratzfestigkeit der „Holzlacke“ durch Applikation auf Glasplatten, Mikroverkratzung nach dem MARTINDALE-Verfahren und Messung der Transmissions-, Haze- und Clarity-Änderung korreliert aber nicht mit Messungen der Glanzänderung.

Außerdem offenbarte sich ein schon länger beobachtetes methodisches Problem: Die 5%-SiO<sub>2</sub>-in situ-Varianten (Silan + TEOS) lieferten sehr matte und trübe Beschichtungen (Glanz 11-15 GE, Haze 40-50%). Bei solchen Ausgangsmesswerten wurden nach Mikroverkratzung nur geringe Änderungen der optischen Messgrößen festgestellt und deshalb auch scheinbar deutlich bessere, relative Kratzfestigkeiten erhalten. Dies schließt jedoch nicht aus, dass auch hier die gleiche Menge und Tiefe an Kratzern eingebracht wurden. Es spiegelt nur wider, dass die Schädigungen auf matten und trüben Beschichtungen mit den angewandten optischen Methoden (aber auch visuell) weniger gut detektierbar sind.

Die Mikrokratzfestigkeit von Klarlackbeschichtungen auf Eiche und Kiefer sowie auf den Kunststoffen PC und ABS, gemessen nach der in DIN EN 16094 (Verfahren A) für Parkett-Oberflächen festgelegten Erfassung der Glanzänderung und auch alternativ durch Messung der Transmissions-, Glanz- und Clarity-Änderung an Beschichtungen der gleichen Lacke auf transparenten Untergründen (Glas, PC) korrelierte auch nicht mit den Ritzhärten und den Taber-Abrieb-Werten. Das verdeutlicht, dass spezifische Messverfahren zur realistischen Erfassung von Mikrokratzern an den unterschiedlichsten (insbesondere transparenten) Werkstoffen weiterentwickelt werden sollten.

## 4.3 Arbeitspakete IHD

### 4.3.1 AP IHD 1: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur differenzierenden Bewertung von wässrigen Lacksystemen

#### 4.3.1.1 Prüfmethologische Untersuchungen

Als Prüfgerät wurde das aus dem Laminatfußbodenbereich zur Bestimmung der Mikrokratzfestigkeit bewährte Martindale-Gerät ausgewählt, das es ermöglicht definierte Lissajous-Figuren (Überlagerung von zwei Sinus-Wellen im Winkel von  $90^\circ$ ) zu erzeugen (Abbildung 4.3.1). Die Prüfkörpergröße beträgt  $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ , sodass im Gegensatz zu anderen Verfahren eine ausreichend große Prüffläche zur Verfügung steht.

Die prüfmethologischen Untersuchungen wurden mit 10 verschiedenen Wasserlacksystemen durchgeführt, die unmodifiziert und mit Aerosolen modifiziert untersucht wurden. Die Materialien wurden vom ILF zur Verfügung gestellt.

Verschiedene Kratzmaterialien wurden auf ihre Eignung zur Differenzierung untersucht. Andruckkraft und Zyklenzahl waren so festzulegen, dass eine Kratzbeanspruchung vorliegt und keine signifikanten Abrieb- und Poliervorgänge stattfinden. Zur Beurteilung der Wirkung der Prüfparameter wurden eine Veränderung des Glanzes (Abnahme durch Mikrokratzer) durch positionierte Glanzmessung (Abbildung 4.3.2) nach Verfahren A sowie eine visuelle Beurteilung auf Kratzspuren mit einem beschreibenden numerischen Code (Abbildung 4.3.3) nach Verfahren B herangezogen. Es war zu beachten, dass Lacke viskoelastische Materialien sind und ein Rückgang (Reflow) der Kratzspuren erfolgen kann, wie es z.B. auch bei selbstheilenden Lacken üblich ist. Deshalb erfolgt die Messung und Beurteilung erst nach 24h. Tabelle 4.3.1 zeigt die nach Voruntersuchungen festgelegten Prüfparameter zur Bestimmung der Mikrokratzfestigkeit und Abbildung 4.3.4 die ausgewählten Kratzmaterialien.

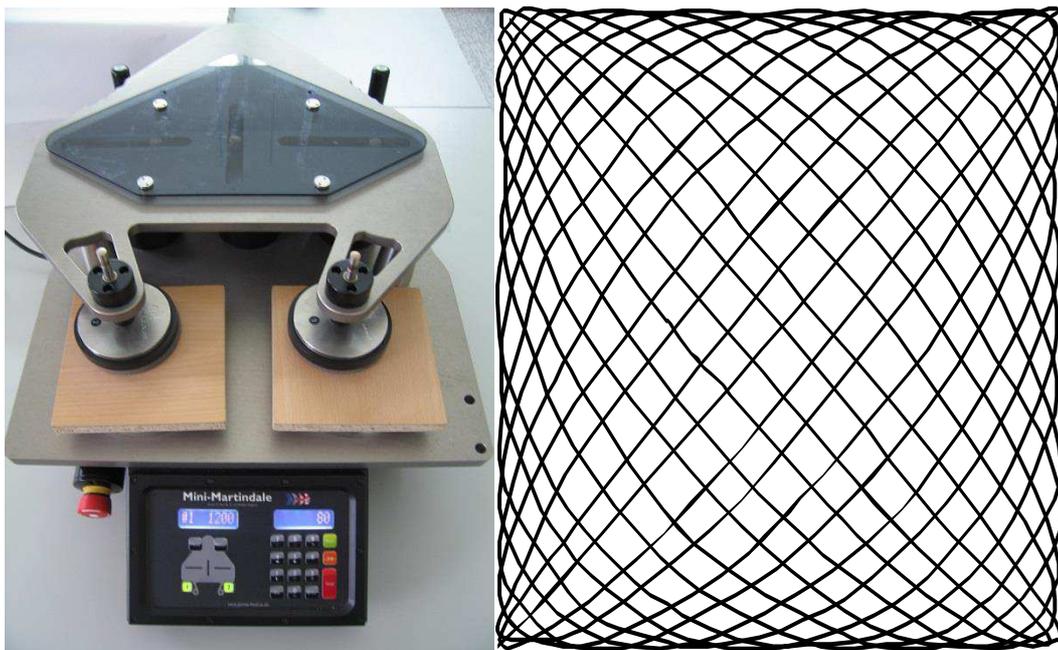


Abbildung 4.3.1 Beispiel für Martindale-Gerät und Lissajous-Figur.

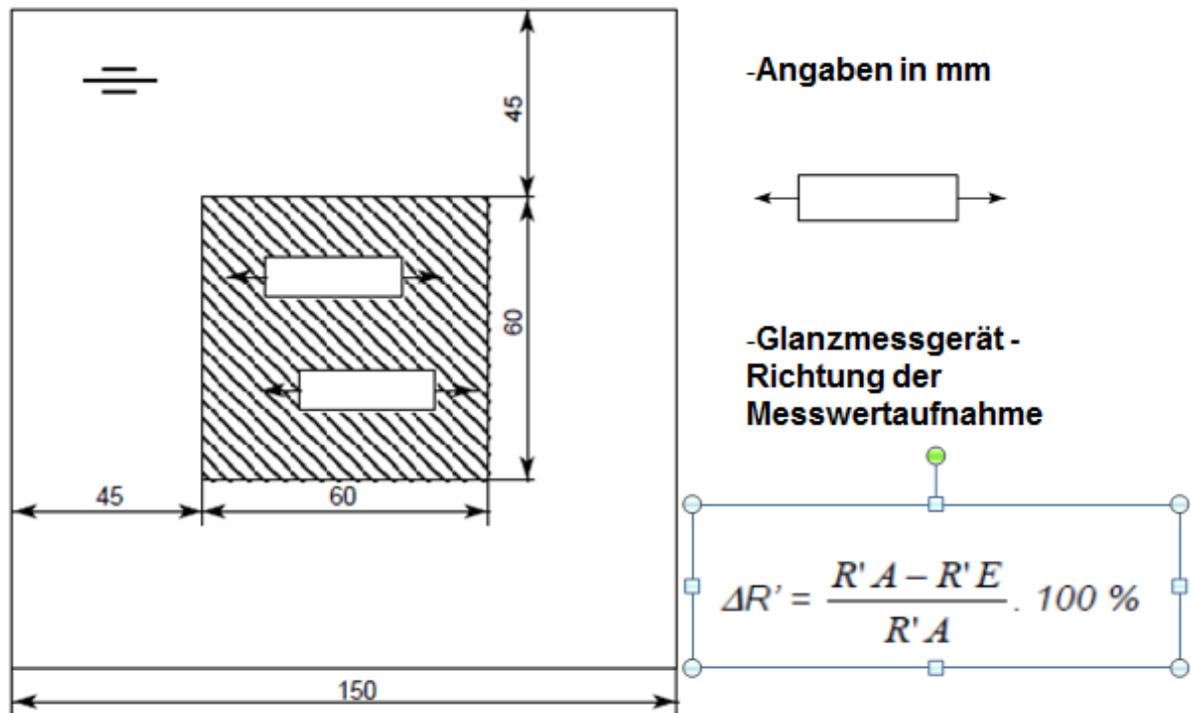


Abbildung 4.3.2 Positionierte Glanzmessung und Formel zur Bestimmung des Glanzverlustes  $\Delta R'$  beim Verfahren A mit Hilfe des Anfangsglanzes  $R'A$  und Endglanzes  $R'E$ .

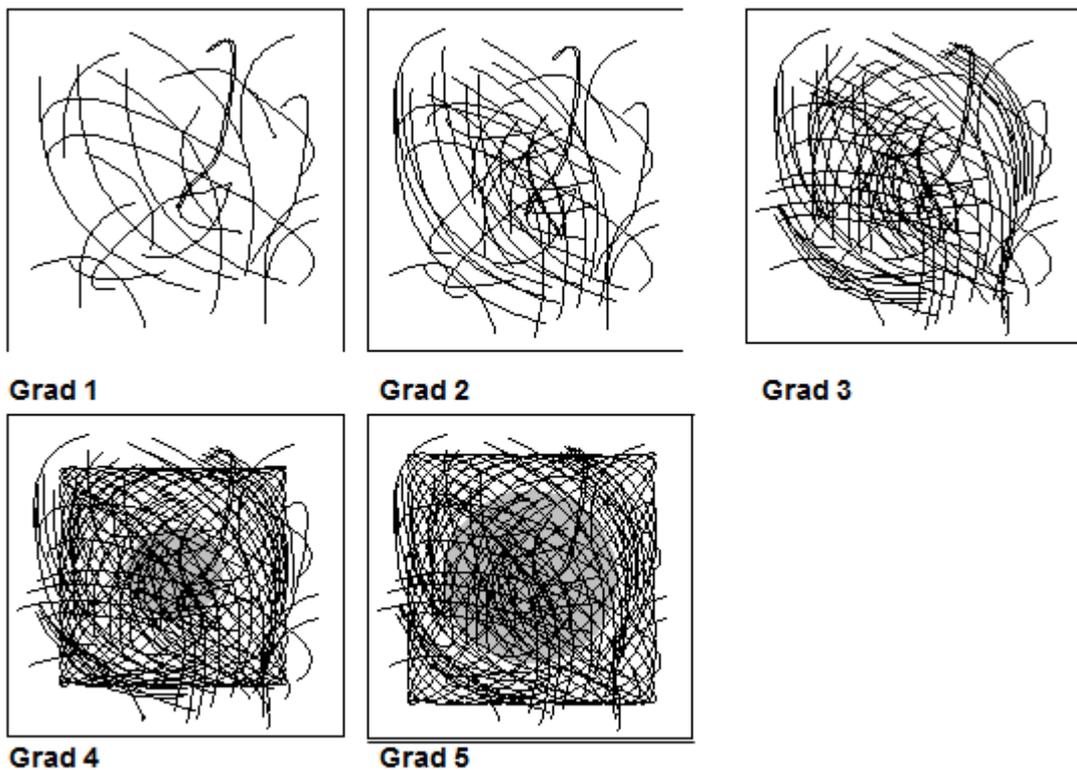


Abbildung 4.3.3 Definierte Kratzbilder mit hinterlegter Beschreibung zur visuellen Bewertung der Mikrokratzfestigkeit nach Verfahren B.

Tabelle 4.3.1 Abgeleitete Prüfparameter.

Parameter	Verfahren A	Verfahren B
Reibmaterial:	SB 7448+	SB 7447
Andruckkraft:	6 N	6 N
Zyklusanzahl:	80 (5 LB)	80 (5 LB)
Auswertung über:	Glanzänderung	visuelle Bewertung eines Kratzbildes nach Bewertungsschema, durch einen erfahrenen Prüfer / bei Unsicherheit oder im Streitfall zwei weitere
Auswertung nach:	24 h	24 h

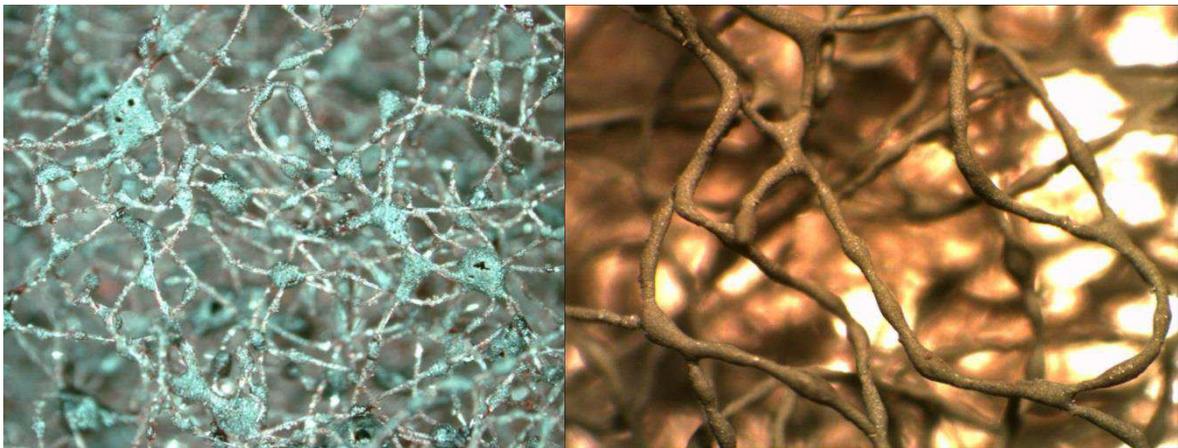


Abbildung 4.3.4 Kratzmaterialien nach Verfahren A und B (links Scotch Brite 3M CF-HP 7447+ M 20:1, rechts Scotch Brite 3M CF-HP 7448+, M 10:1, Fotos Weiss IHD).

Abbildung 4.3.5 zeigt die ermittelten Ergebnisse von 20 Lackvarianten, auf Buche appliziert, nach Verfahren A als Mittelwert von jeweils 3 Prüfkörpern. Es konnte eine gute Wiederholbarkeit ermittelt werden. Die ermittelten Glanzänderungen bewegen sich zwischen 5 % und 95 %, sodass eine sehr gute Differenzierbarkeit zwischen den verschiedenen untersuchten Lacktypen gegeben ist.

In Abbildung 4.3.6 sind die Ergebnisse nach Verfahren B an den beschriebenen Prüfkörpern der 20 Lackvarianten dargestellt. Wiederum wurde eine gute Wiederbarkeit ermittelt. Die ermittelten Kratzbilder liegen im Bereich 3 – 5. Es wurde angenommen, dass die Kratzbilder 1 und 2 an Lackvarianten, die durch Einbau der Nanopartikel in die Bindemittel erzeugt werden sollten, ergeben werden.

Parallele Untersuchungen am ILF an Lacken für Kunststoffe ließen den Schluss zu, dass die gewählten Prüfparameter auch für Kunststofflackierungen geeignet sind, deshalb wurde das Prüfverfahren zunächst im IHD-Werksnormentwurf IHD-W-474 beschrieben, um eine Basis für Vergleichsversuche mit dem ILF zu haben.

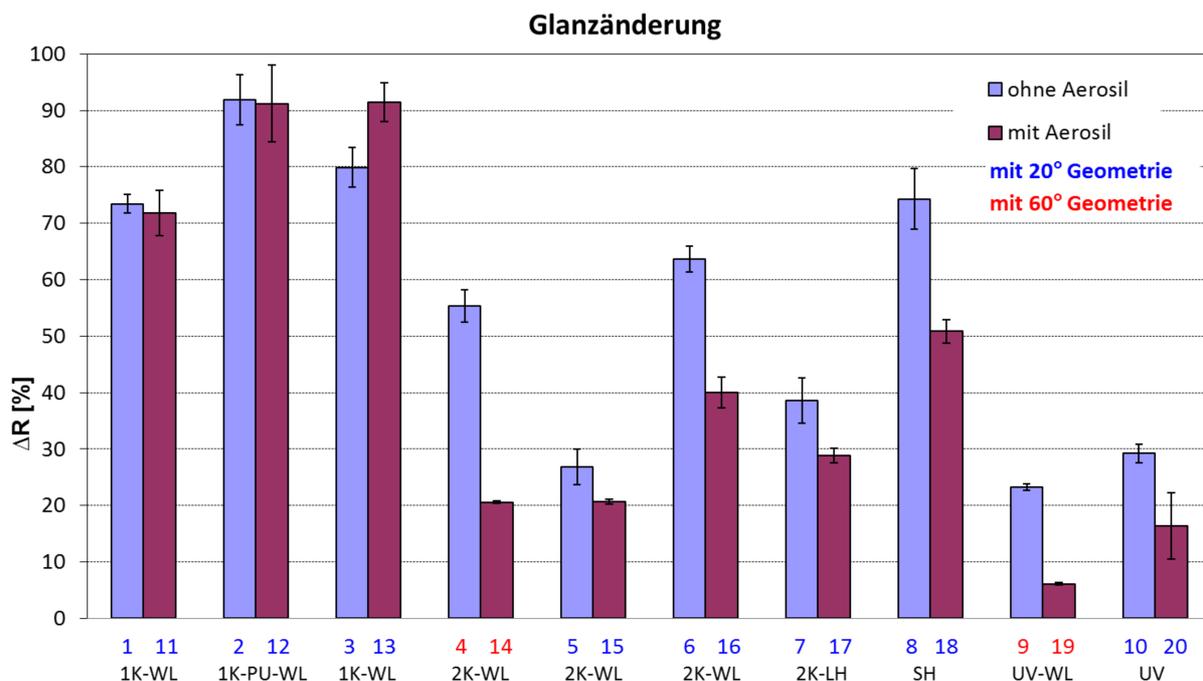


Abbildung 4.3.5 Ergebnisse nach Verfahren A mit 20 Lackvarianten.

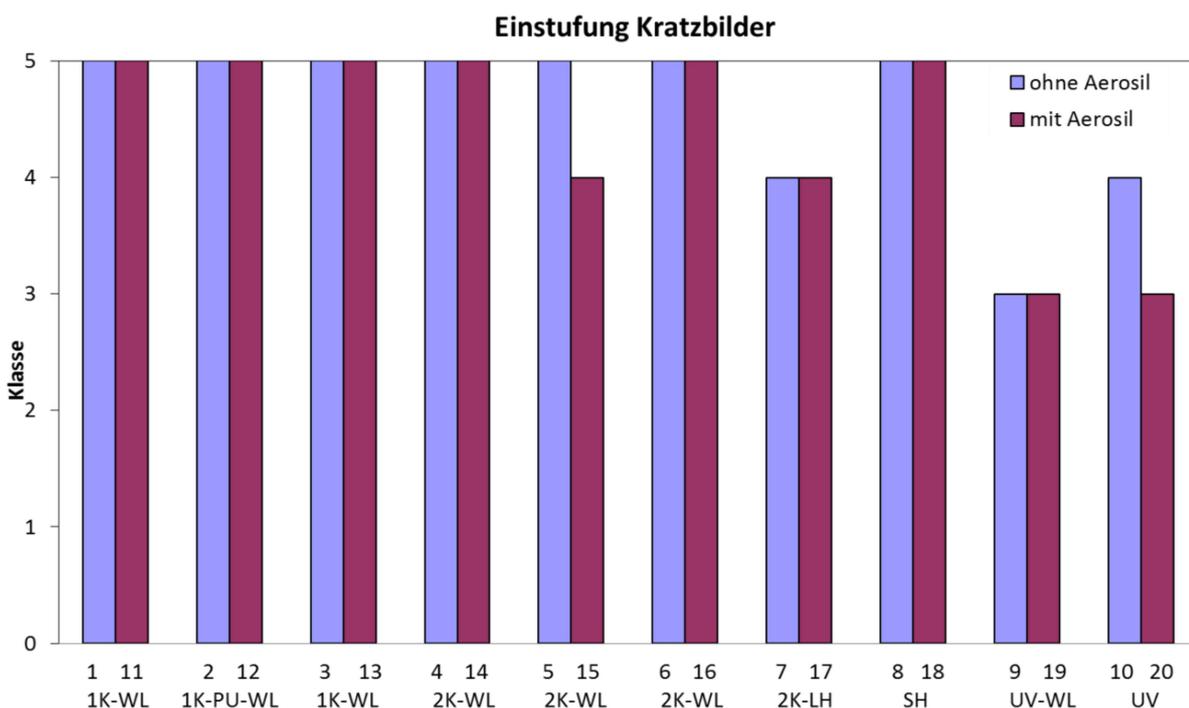


Abbildung 4.3.6 Ergebnisse nach Verfahren B mit 20 Lackvarianten.

#### 4.3.1.2 Validierung des Prüfverfahren in Vergleichsversuchen

Mit dem ILF wurden zwei Vergleichsversuche zur Validierung des Prüfverfahrens durchgeführt. Tabelle 4.3.2 zeigt ausgewählte Ergebnisse auf beschichteten Holzproben beim ersten durchgeführten Vergleichsversuch. In einem Labor wurde zumeist eine gute Wiederholbarkeit beim Verfahren A festgestellt, zwischen beiden Laboren ergaben sich jedoch teilweise Unterschiede. Beim Verfahren B wurden

zwischen den Prüfern teilweise Unterschiede ermittelt (Tabelle 4.3.3). Aus Ringversuchen im Fußbodenbereich war bekannt, dass eine Stufe Unterschied bei einer derartigen visuellen Beurteilung als normal anzusehen ist, 4 Stufen jedoch auf einen systematischen Fehler hinweisen.

Beim 2.Vergleichsversuch wurden daraufhin die Applikation der Lacke auf den Proben verbessert, die Beschreibung der Versuchsdurchführung im Entwurf der IHD-Werknorm etwas modifiziert und die Prüfer geschult. Tabelle 4.3.3 zeigt die Ergebnisse des 2.Vergleichsversuches an lackierten Kunststoffoberflächen. Jetzt konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Forschungsstellen ermittelt werden. Danach wurde IHD-W-474 fertiggestellt (Anlage 2) und für die weiteren Untersuchungen an den von den Projektpartnern mit Silika-Nanopartikeln modifizierten PUD-Systemen verwendet.

Tabelle 4.3.2 Ergebnisse nach Verfahren A und B beim 1. Ringversuch auf Holzsubstraten.

PK	Glanzänderung in % bei 60° (Verfahren A) IHD	Glanzänderung in % bei 60° (Verfahren A) ILF	Bewertung (Grad nach Verfahren B) am IHD	Bewertung (Grad nach Verfahren B) am ILF		
				Prüfer 1	Prüfer 2	Prüfer 3
1.1	41,7	66,5	5	5	1	5
1.3	23,4	67,0	5	1	1	5
1.5	46,8	67,6	5	5	1	5
<b>MW</b>	<b>37,3</b>	<b>67,0</b>	5	4	1	5
4.1	62,3	55,4	5	5	1	5
4.3	50,2	58,6	4	5	1	5
4.5	51,9	61,6	5	5	1	5
<b>MW</b>	<b>54,8</b>	<b>58,7</b>	5	5	1	5
9.1	22,0	50,6	2	5	4	3
9.3	22,1	51,3	3	5	4	2
9.5	25,7	45,7	3	5	3	3
<b>MW</b>	<b>23,3</b>	<b>49,3</b>	3	5	4	3
19.1	3,0	33,1	3	5	3	1
19.3	5,3	31,2	4	4	3	1
19.5	10,1	34,8	3	3	2	1
<b>MW</b>	<b>6,1</b>	<b>33,0</b>	3	4	3	1

Tabelle 4.3.3 Ergebnisse des 2. Vergleichsversuches auf Kunststoffsubstraten.

Lacksystem auf /Lacktyp	Ermittelte Glanzänderung in % nach IHD-W-474, Verfahren A		Ermittelter Grad nach IHD-W-474, Verfahren B	
	IHD	ILF	IHD	ILF
ABS/unbeschichtet	97	97	5	5
ABS/2K-PU	90	89	5	5
ABS/100%UV	18	11	3	1
ABS/1K-Wasser	97	98	5	4
PC Lexan/unbeschichtet	94	97	5	5
PC Lexan/2K-PU	68	75	5	5
PC Lexan/100%UV	13	8	3	3
PC Lexan/1K-Wasser	94	93	5	4

## 4.3.2 AP IHD 2: Untersuchungen zur Applizierbarkeit auf Holz und Charakterisierung wichtiger Basiseigenschaften

### 4.3.2.1 Applikationsversuche

#### a) Materialien und Substrate

Für die Applikationsversuche und anschließende Bestimmung von Oberflächeneigenschaften wurden vom ILF folgende Beschichtungsmaterialien auf der Basis von silikamodifizierten, wässrigen Polyurethandispersionen sowie die unmodifizierten jeweiligen Referenzen zur Verfügung gestellt.

- 1K physikalisch trocknende PUD (ohne Nanopartikel) und Si-PUD (mit Nanopartikel)
  - Variante 1: WOC-AB-PU-17-02
  - Variante 2: WOC-AB-Si-14-02
  - Variante 3: WOC-AB-0,3-02
- UV-härtende PUD und Si-PUD Systeme für Holz und Kunststoffe
  - Variante 4: UV-PUDI-005-VII-02
  - Variante 5: UV-SIPUD-003-I-02
- 2K PUD und Si-PUD Lacksysteme und Härter "DESMODUR N 3900"
  - Variante 6: 2K-PU-02-02-2B (hergestellt aus 40 %-iger Dispersion)
  - Variante 7: 2K-SiPUD-01-01-1 (hergestellt aus 20 %-iger Dispersion)

Als Beschichtungsuntergrund wurden buchefurnierte Spanplatten und Buchemehrschichtparkett mit Klickverbindungen (für ausgewählte Untersuchungen) verwendet.

#### b) Applikationsversuche

##### *Applikation der physikalisch trocknenden Lacksysteme*

##### 1. Auftrag

Es wurden jeweils 5 buchefurnierte Spanplatten mit den physikalisch trocknenden PUD und Si-PUD Systemen (Varianten 1, 2 und 3) mit der Auftragsmenge von 100 g/m<sup>2</sup> im Spritzverfahren mit einer Fließbecherpistole „Sata jet 1000“ (Düse: 1,6 mm; Druck: 1,8 bar(Var. 1 und 2) und 2,0 bar(Var. 3)) beschichtet.

Nach einer 30 minütigen Abdunstzeit erfolgte die Trocknung mittels eines Düsentrockners JET 700 von der Firma Bürkle mit einer Bandlänge von 3 m und den Einstellungen von 80°C, 5 m / min. und 100 % IR-Trocknerleistung. Die Oberflächentemperatur auf den Prüfkörpern wurde mit einem Infrarotmessgerät nach Verlassen des Trockenkanals gemessen (Var. 1: 66°C; Var. 2: 65°C und Var. 3: 60°C).

Danach erfolgte ein Zwischenschliff mit 240er Körnung.

## 2. Auftrag

Der zweite Auftrag erfolgte am gleichen Tag mit den gleichen Spritzparametern wie beim 1. Auftrag.

## 3. Auftrag

Nach einer Trocknungszeit von 24 h wurden die Prüfkörper mit 240er Körnung zwischengeschliffen und es erfolgt der 3. Auftrag von 100 g / m<sup>2</sup> im Spritzverfahren mit einer Fließbecherpistole „Sata jet 1000“ (Düse: 1,6 mm; Druck: 1,8 bar (Var. 1 und 2) und 2,0 bar (Var.3)).

### *Applikation der UV-härtenden Lacksysteme*

## 1. Auftrag

Es wurden jeweils 6 buchefurnierte Spanplatten mit den UV-härtenden PUD und Si-PUD Systemen (Varianten 4 und 5) mit einer Japanspachtel beschichtet. Danach wurden die Prüfkörper bei 60°C für 15 Minuten im Trockenschrank „Memmert UFE 800“ angetrocknet und im UV-Kanal „IST UV- Polymerisationsanlage“ der IST METZ GmbH mit einem Hg-Strahler und den Einstellungen, Bandgeschwindigkeit von 5 m/min und einer Strahlungsdichte von 326 mJ / cm<sup>2</sup> (Dosimeter vom ILF), gehärtet.

Es erfolgte ein Zwischenschliff mit 240er Körnung.

## 2. Auftrag

Der zweite Auftrag erfolgte am gleichen Tag mit den gleichen Parametern wie beim 1. Auftrag. Es erfolgte ein Zwischenschliff mit 240er Körnung.

## 3. Auftrag

Die Prüfkörper wurden mit einer Auftragsmenge von 220 g / m<sup>2</sup> im Spritzverfahren mit einer Fließbecherpistole „Sata jet 1000“ (Düse: 1,6 mm; Druck: 1,8 bar(Var. 4) und 1,6 bar(Var. 5)) beschichtet. Anschließend wurden die Prüfkörper 2x im UV-Kanal, mit den gleichen Einstellungen wie beim 1. Auftrag, gehärtet.

### *Applikation der 2K-Lacksysteme*

## 1. Auftrag

In beide 2K-Systeme wurde mittels Dissolver 26,9 g Härter auf 100 g Lack (Variante 6) und 14,4 g Härter auf 100 g Lack (Variante 7) eingearbeitet.

Es wurden jeweils 6 buchefurnierte Spanplatten und Bucheparkettpaneele mit den 2K-Systemen (Varianten 6 und 7) mit den Auftragsmengen von 90 g/m<sup>2</sup> (Variante 6) und 180 g/m<sup>2</sup> (Variante 7) im Spritzverfahren mit einer Fließbecherpistole „Sata jet 1000“ (Düse: 1,6 mm; Druck: 2,0 bar) beschichtet.

Anschließend wurden die Prüfkörper bei 35°C für 16 Stunden im Trockenschrank „Memmert UFE 800“ zwischentrocknet. Danach erfolgte ein Zwischenschliff mit 240er Körnung.

## 2. Auftrag

Der zweite Auftrag erfolgte nach der Zwischentrocknung mit den gleichen Parametern wie beim 1. Auftrag. Danach wurden die Prüfkörper bei 35°C für 3 Tage im Trockenschrank „Memmert UFE 800“ getrocknet und für 7 Tage im Normalklima bei 23°C / 50% klimatisiert.

### c) Ergebnisse der Applikationsversuche

Während der Applikationsversuche am IHD durch eine erfahrene Lacklaborantin zusammen mit dem Projektpartner ILF wurden Auffälligkeiten beim Applizieren erfasst.

Während und nach den Applikationsversuchen wurden visuelle Beurteilungen der Versuchsflächen der Varianten 1 – 7 durchgeführt, insbesondere erfolgte ein Relativvergleich der Flächen mit und ohne Nanopartikelmodifizierung innerhalb des gleichen Lacktypes. In Tabelle 4.3.4 sind die Einschätzungen bei der Applikation zusammenfassend dargestellt.

#### 1K-Systeme

Im Vergleich der beiden physikalisch trocknenden Varianten 1 (ohne Nanopartikel) und 2 (mit Nanopartikel) gibt es keine signifikanten Unterschiede, sowohl bei der Applikation als auch bei der visuellen Beurteilung der beschichteten Prüfkörper.

Beide Varianten haben ein ruhiges und sehr gleichmäßiges Spritzbild. Bei der Variante 1 sind vereinzelte sehr kleine Blasen sichtbar, diese leichte Blasenbildung konnte schon während des Spritzvorgangs beobachtet werden.

Die Variante 1 ist glänzender und der Lack feuert die Buche mehr an als bei der Variante 2. Die Variante 2 hat einen leichten weißlichen Schleier.

#### UV-Systeme

Die Variante 4 hat ein sehr ruhiges und gleichmäßiges Spritzbild, wohingegen die Variante 5 vereinzelte Blasen aufweist, diese Blasenbildung wurde während des Appliziervorgangs festgestellt und durch Druckverringerung und Verringerung der Materialzufuhr versucht zu reduzieren. Die Schaumbildung wurde schon im Becher der Spritzpistole festgestellt.

Beide Variante haben optisch den gleichen Glanz. Die Variante 4 ist transparent und die Variante 5 weißlich transparent.

#### 2K-Systeme

Die Variante 6 (ohne Nanopartikel) und die Variante 7 (mit Nanopartikel) unterscheiden sich im Glanz signifikant voneinander. Die Variante 6 ist hochglänzend und transparent wohingegen die Variante 7 ist sehr matt und weißlich transparent ist. Beim Applizieren

der Variante 6 konnte eine leichte Blasenbildung festgestellt werden und eine starke Schaumbildung im Becher der Spritzpistole. Nach dem Zwischentrocknen bei 35°C für 16h war die Beschichtung noch leicht klebrig und demzufolge setzte sich das Schleifpapier beim Zwischenschliff schnell zu.

Das Spritzbild ist bei beiden Varianten sehr ruhig und gleichmäßig.

Die Ergebnisse hinsichtlich Applikationsfähigkeit und visueller Beurteilung der 7 untersuchten Varianten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

*Applikationsfähigkeit:*

Es wurden keine Besonderheiten bei mit SiPUD-Nano-Systemen im Vergleich zu den PUD-Systemen (ohne Nano) festgestellt. Alle untersuchten Systeme konnten ohne große Probleme appliziert werden.

*Visuelle Beurteilung:*

Es wurden keine Besonderheiten, wie z.B. Vergrauungen, Eintrübungen, bei dem mit SiPUD-Nano-Systemen im Vergleich zu den PUD-Systemen (ohne Nano) festgestellt. Alle Oberflächen waren fehlerfrei. Jedoch wurde bei der Variante (2K-PUD mit Nanopartikeln) ein sehr starker verringerter Glanzgrad im Vergleich zur unmodifizierten Variante 6 festgestellt.

**Tabelle 4.3.4 Ergebnisse der visuellen Beurteilung während und nach der Applikation.**

<b>Variante</b>	<b>Visuelle Beurteilung</b>
<b>1</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ruhiges, gleichmäßiges Spritzbild; vereinzelte sehr kleine Blasen; Lack ist sehr glänzend und feuert die Buche an</li> <li>- leichte Blasenbildung beim Spritzvorgang</li> </ul>
<b>2</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr gleichmäßiges und ruhiges Spritzbild; seidenglänzende und weißlich transparente Oberfläche</li> </ul>
<b>3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr gleichmäßiges und ruhiges Spritzbild; matte, weißlich, transparente Oberfläche</li> </ul>
<b>4</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr gleichmäßiges und ruhiges Spritzbild, seidenglänzend und transparente Schicht</li> </ul>
<b>5</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vereinzelte Blasen sonst gleichmäßiges Spritzbild; seidenglänzende, leicht weißlich, transparente Oberfläche</li> <li>- starke Blasenbildung während des Spritzvorganges die sich auch durch Reduzierung des Druckes und der Materialzufuhr nicht verringern lies</li> <li>- im Becher der Spritzpistole starke Schaumbildung</li> <li>- Lack mit der niedrigsten Viskosität</li> <li>- nur geringer Rückgang der Blasen durch die Trocknung / Härtung</li> </ul>
<b>6</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- leichte Blasenbildung auf dem Prüfkörper, sonst gleichmäßiges Spritzbild; hochglänzende Oberfläche</li> <li>- starke Schaumbildung im Becher der Spritzpistole</li> <li>- nach der Zwischentrocknung (16h / 35°C) Lack noch leicht klebrig</li> <li>- beim Zwischenschliff schnelles Zusetzen des Schleifpapiers</li> </ul>
<b>7</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gleichmäßiges und ruhiges Spritzbild, sehr matte und weißlich transparente Oberfläche</li> </ul>

### 4.3.2.2 Charakterisierung wichtiger Basiseigenschaften

#### a) Methodik zur Ermittlung ausgewählter Basiseigenschaften

Die beschichteten Prüfkörper wurden 2 Wochen bei 23°C / 50 % konditioniert und danach für die Prüfungen zugeschnitten. Folgende Basiseigenschaften wurden nach nachfolgend beschriebenen Methoden ermittelt:

#### Bestimmung des Verhaltens bei chemischer Beanspruchung gemäß CEN/TS 16209

Die Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegenüber ausgewählter, im Haushalt vorkommender, Substanzen wurde gemäß CEN/TS 16209 bzw. EN 12720 nach Klasse B bzw. Klasse C durchgeführt. Die Prüfungen wurden bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % durchgeführt.

#### Bestimmung des Verhaltens bei Kratzbeanspruchung

Die Bestimmung der Kratzfestigkeit wurde gemäß EN 15186:2012, Verfahren B, mit einem Universal Scratch Tester Modell 413 der Fa. Erichsen durchgeführt. Die Klassifizierung erfolgte gemäß CEN/TS 16209 bzw. gemäß DIN 68861-4.

#### Bestimmung des Verhaltens bei Abriebbeanspruchung (Falling Sand Verfahren)

Die Beständigkeit gegen Abriebbeanspruchung wurde gemäß DIN EN 13696 (Falling Sand Verfahren) nach dem Verfahren der Schleifmittelaufbringung mit einem Taber-Abraser-Prüfgerät 5151 mit Grit Feeder Modell 155 bis zum durchgehenden Verschleiß ermittelt.

#### Bestimmung des Verhaltens bei Stoßbeanspruchung

Die Bestimmung der Stoßfestigkeit erfolgte gemäß den Prüfbedingungen der EN 438-2:2005, Abschnitt 20. Für die Prüfung wurde das in Abschnitt 20.3 beschriebene Gerät für die Stoßbelastung mit kleiner Kugel verwendet.

#### Bestimmung der Haftfestigkeit

Die Prüfung der Haftfestigkeit wurde gemäß DIN EN ISO 2409 durch die Ermittlung des Gitterschnittkennwertes (Schnittabstand 3 mm) durchgeführt.

#### Bestimmung der Beständigkeit gegen Mikrokratzer gemäß IHD-W-474

Die Beständigkeit gegen Vielfachzerkratzung (Mar Resistance) wurde gemäß der entwickelten Werknorm IHD-W-474 ermittelt.

#### b) Ergebnisse

In den nachfolgenden Tabelle 4.3.5 – Tabelle 4.3.10 sind die Ergebnisse der ermittelten Oberflächeneigenschaften dargestellt.

Tabelle 4.3.5 Ergebnisse des Verhaltens bei chemischer Beanspruchung gemäß CEN/TS 16209.

Prüfmittel		Ergebnisse Klasse B								
		D	S	Variante						
				1	2	3	4	5	6	7
1	Essigsäure 10 %	1 h	4	1	3	1	5	5	5	
2	Aceton	10 s	4	2	2	3	5	5	5	
3	Ammoniak 10 %	1 h	4	2	2	1	5	5	5	
4	Zitronensäure 10 %	1 h	4	5	4	2	5	2	5	
5	Reinigungsmittel	6 h	4	3	3	1	5	5	5	
6	Kaffee	6 h	4	3	2	1	3	5	5	
7	Ethanol 48 %	1 h	4	1	2	3	5	3	4	
8	Paraffinöl, dynam. Viskosität 20 °C (25-80 mPas)	16 h	4	5	5	1	5	5	5	
9	Wasser	16 h	4	1	2	2	5	5	5	
10	Schweiß, basisch	1 h	4	3	4	2	5	4	5	
<b>D – Einwirkzeit S – Sollwert</b>										

Prüfmittel		Ergebnisse Klasse C								
		D	S	Variante						
				1	2	3	4	5	6	7
1	Essigsäure 10 %	2 min	4	2	3	4	5	5	5	5
3	Ammoniak 10 %	2 min	4	5	5	3	5	5	5	5
4	Zitronensäure 10 %	2 min	4	5	5	4	5	5	5	5
5	Reinigungsmittel	1 h	4	3	3	2	5	5	5	5
6	Kaffee	1 h	4	3	3	2	4	3	5	3
7	Ethanol 48 %	10 min	4	1	2	3	5	5	5	5
8	Paraffinöl, dynam. Viskosität 20 °C (25-80 mPas)	6 h	4	5	5	1	5	5	5	5
9	Wasser	6 h	4	1	3	3	5	5	5	5
10	Schweiß, basisch	1 h	4	3	4	2	5	5	5	5

**D – Einwirkzeit S – Sollwert**

Prüfmittel		Ergebnisse Klasse D								
		D	S	Variante						
				5				7		
5	Reinigungsmittel	10 min	4	5				5		
6	Kaffee	10	4	4				4		

		<b>min</b>			
7	Ethanol 48 %	<b>10 min</b>	<b>4</b>	5	5
8	Paraffinöl, dynam. Viskosität 20°C (25-80 mPas)	<b>1 h</b>	<b>4</b>	5	5
9	Wasser	<b>1 h</b>	<b>4</b>	5	5
10	Schweiß, basisch	<b>1 h</b>	<b>4</b>	5	5
<b>D – Einwirkzeit S – Sollwert</b>					

Grad 5 *Keine Veränderung*

Die Prüffläche ist von der angrenzenden Umgebungsfläche nicht zu unterscheiden.

Grad 4 *Leichte Veränderung*

Die Prüffläche ist von der angrenzenden Umgebungsfläche nur zu unterscheiden, wenn sich die Lichtquelle auf der Prüfoberfläche spiegelt und zum Auge des Betrachters reflektiert wird, z. B. Verfärbung, Farb- oder Glanzänderung.

Keine Veränderung in der Oberflächenstruktur, z. B. Aufquellen, Fasererhebung, Rissbildung, Blasenbildung

Grad 3 *Mäßige Veränderung*

Die Prüffläche ist von der angrenzenden Umgebungsfläche zu unterscheiden, sichtbar in mehreren Blickrichtungen, z. B. Verfärbung, Farb- oder Glanzänderung.

Keine Veränderung in der Oberflächenstruktur, z. B. Aufquellen, Fasererhebung, Rissbildung, Blasenbildung

Grad 2 *Erhebliche Veränderung*

Die Prüffläche ist deutlich von der angrenzenden Umgebungsfläche zu unterscheiden, sichtbar in allen Blickrichtungen, z. B. Verfärbung, Farb- oder Glanzänderung und/oder die Oberflächenstruktur hat sich leicht verändert, z. B. Aufquellen, Fasererhebung, Rissbildung, Blasenbildung.

Grad 1 *Starke Veränderung*

Die Oberflächenstruktur hat sich merklich verändert und/oder Verfärbung, Farb- oder Glanzänderung und/oder das Oberflächenmaterial hat sich teilweise oder ganz gelöst und/oder das Filterpapier bleibt an der Oberfläche haften.

Tabelle 4.3.6 Ergebnisse der Kratzbeanspruchung gemäß EN 15186, Verfahren B.

Variante	Geringste Gewichtskraft in N, die eine in sich geschlossene Markierung hervorruft, sichtbar in 6 von 8 Sektoren (n = 2 - 3)	Klasse gemäß CEN/TS 16209	Beanspruchungsgruppe gemäß DIN 68861-4
1	0,5	D	4E
2	0,5	D	4E
3	0,4	E	4F
4	0,9	D	4E
5	0,8	D	4E
6	0,9	D	4E
7	2,7	A	4B

Klasse gemäß DIN CEN TS 16209		Beanspruchungsgruppe gemäß DIN 68861-4:2013	
A	≥ 2,5 N	4 A	> 4,0 N
B	]2,5 bis 1,5] N	4 B	> 2,0 bis ≤ 4,0 N
C	]1,5 bis 1,0] N	4 C	> 1,5 bis ≤ 2,0 N
D	]1,0 bis 0,5] N	4 D	> 1,0 bis ≤ 1,5 N
E	< 0,5	4 E	> 0,5 bis ≤ 1,0 N
		4 F	≤ 0,5 N

Tabelle 4.3.7 Ergebnisse der Abriebbeständigkeit gemäß DIN EN 13696 (Falling Sand Verfahren).

Variante	Mittlere Umdrehungszahl (n = 2 - 3)	Bewertung gemäß IHD Anforderungsprofil für Holzfußbodenlackierungen
1	4.900	Nutzungsklasse 1 - 6
2	1.800	Nutzungsklasse 1 - 4
3	300	keine Nutzungsklasse *
4	1.500	Nutzungsklasse 1 - 4
5	600	keine Nutzungsklasse *
6	5.800	Nutzungsklasse 1 - 6
7	10.600	Nutzungsklasse 1 - 6

\* Mindestanforderung an die Nutzungsklassen 1 – 3 ≥ 800 Umdrehungen

Tabelle 4.3.8 Verhalten bei Stoßbeanspruchung.

Variante	Ermittelte Stoßfestigkeit gemäß EN 438-2:2005 kleine Kugel in N	
	Einzelwerte	Mittelwert
1	13,7; 14,7	14
2	16,8; 13,7; 16,8	16
3	6,3; 6,3	6
4	46,3; 40,0; 48,4	45
5	18,9; 18,9; 18,9	19
6	45,1; 43,0; 38,8	42
7	26,3; 26,3; 27,4; 27,4	27

Tabelle 4.3.9 Ergebnisse der Haftfestigkeit.

<b>Variante</b>	<b>Schichtdicke in <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Schnittabstand in mm</b>	<b>Gitterschnittkennwert gemäß DIN EN ISO 2409</b>
1	84,2	2	0
2	66,3	2	0
3	130,1	2	2
4	96,9	2	1
5	43,4	2	1
6	100,0	2	0
7	170,0	3	0

Der Haftungsgrad wird durch einen Vergleich mit folgenden Bildern nach verschiedenen Gitterschnittkennwerten eingestuft:

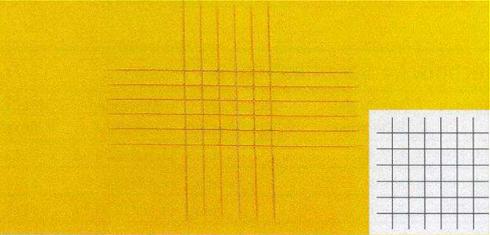
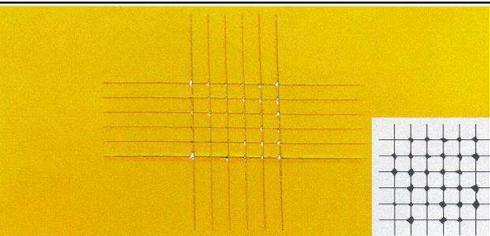
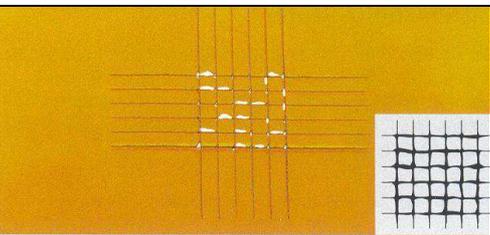
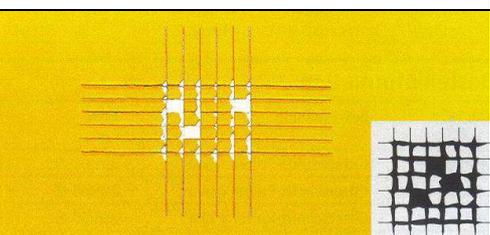
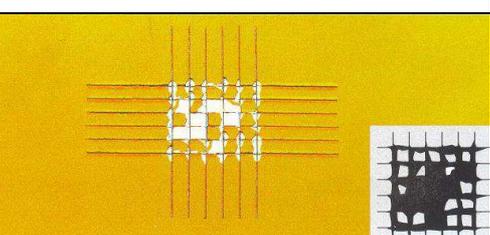
<p>GT0 Die Schnittländer sind vollkommen glatt, kein Teilstück der Beschichtung ist abgeplatzt.</p>	
<p>GT1 An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche beträgt ungefähr 5 % der Teilstücke.</p>	
<p>GT2 Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche bewegt sich zwischen 5 % und 15 % der Teilstücke.</p>	
<p>GT3 Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise ganz oder in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder die Beschichtung ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche bewegt sich zwischen 15 % und 35 % der Teilstücke.</p>	
<p>GT4 Die Beschichtung ist längs der Schnittkanten in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder die Beschichtung ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt. Die abgeplatzte Fläche bewegt sich zwischen 35 % und 65 % der Teilstücke.</p>	
<p>GT5 Jeglicher Grad von abgeplatzter Fläche, der nicht mehr mit Kennwert 4 beschrieben werden kann, die abgeplatzte Fläche beträgt mehr als 65 %.</p>	

Tabelle 4.3.10 Ergebnisse der Beständigkeit gegen Mikrokratzer gemäß IHD-W-474 *Auswertung gemäß Verfahren A:*

Variante	Ermittelter Reflektometerwert bei einer Messgeometrie von 20° / 60°		Glanzänderung $\Delta R$ in %		Einstufung in Klassen
	im Ausgangszustand	nach 5 LB	EW	MW	
1	33,2 / 81,1	2,1 / 18,0	93,7 / 77,8	95,0 / 85,8	5
	29,7 / 79,2	1,3 / 9,5	95,6 / 88,0		
	25,8 / 76,3	1,1 / 6,4	95,7 / 91,6		
2	23,1 / 75,2	1,1 / 5,4	95,2 / 92,8	93,6 / 91,6	5
	16,5 / 70,0	1,1 / 6,2	93,3 / 91,1		
	14,1 / 65,2	1,1 / 5,9	92,2 / 91,0		
3	16,2	5,5	66,0	71,7	4
	18,9	5,0	73,5		
	17,2	4,2	75,6		
4	51,6	10,8	79,1	81,5	5
	54,2	8,1	85,1		
	54,2	10,7	80,3		
5	32,3	9,3	71,2	78,3	4
	38,8	7,8	79,9		
	41,8	6,8	83,7		
6	70,3 / 93,3	55,0 / 85,6	21,8 / 8,3	19,7 / 8,3	1
	52,7 / 90,5	40,4 / 51,7	23,3 / 9,7		
	66,3 / 91,9	57,1 / 85,4	13,9 / 7,1		
7	6,0	5,2	13,3	13,3	1
	5,3	4,6	13,2		

Klasse	Glanzänderung $\Delta R$ (Mittelwert)
1	$\Delta R \leq 20 \%$
2	$20 \% < \Delta R \leq 40 \%$
3	$40 \% < \Delta R \leq 60 \%$
4	$60 \% < \Delta R \leq 80 \%$
5	$80 \% < \Delta R$

*Auswertung gemäß Verfahren B:*

Variante	Einstufung des Kratzbildes gemäß IHD-W-474 in Klassen nach 5 Lissajous-Bewegungen (n = 3)
1	5
2	5
3	5
4	5
5	5
6	5
7	1

#### Bewertungsstufen gemäß IHD-W-474

- Klasse 1: keine sichtbaren Veränderungen oder Kratzer: eben erkennbar, sehr wenige  
Klasse 2: Kratzer: wenige, gut sichtbare, Lissajous-Figur partiell erkennbar  
Klasse 3: Viele Kratzer, grober und feiner Kratzer, Kratzerdichte unbestimmt, Lissajous-Figur partiell erkennen  
Klasse 4: Vermischung von Lissajous Figur und sehr vielen Kratzern  
Klasse 5: Vermischung von Lissajous Figur und sehr vielen Kratzern, teilweise großflächiger Abrieb möglich

#### c) Zusammenfassende Bewertung der ermittelten Oberflächeneigenschaften

- Der Einfluss des Einbringens von Nanopartikeln kann wie folgt bewertet werden:
- Durch das Einbringen von Nanopartikeln verschlechterte sich die Chemikalienbeständigkeit.
- Auswirkungen auf die Kratzfestigkeit nach EN 15186 wurden nicht festgestellt, das Ergebnis der Variante 7 ist auf die extrem matte Oberfläche zurückzuführen.
- Die Abriebergebnisse sind oft nicht richtig vergleichbar, da Schichtdickenabhängigkeiten enthalten sind.
- Durch das Einbringen von Nanopartikeln wurden die Lacke in der Regel spröder, was sich in niedrigen Stoßfestigkeiten ausdrückt.
- Nur bei den 2K-Varianten 6 und 7 wurden sehr gute Mikrokratzfestigkeiten festgestellt, hier ist auch eine Verbesserung durch Nanopartikel zu beobachten. Dies ist aber auch durch den deutlich niedrigen Glanzgrad der Variante 7 mit bedingt.
- Es wurden sehr gute Haftfestigkeiten bei allen Varianten ermittelt.

Somit konnte die Erreichung des Hauptziels, Verbesserung der Mikrokratzfestigkeit durch Integration von anorganischen Nanopartikeln, mittels des angewandten Prüfverfahrens nach IHD-W-474 nicht nachgewiesen werden.

### 4.3.3 AP IHD 3: Erfassung komplexer Oberflächeneigenschaften der optimalen Lackformulierungen auf Holzsubstraten

#### a) Methodik zur Ermittlung ausgewählter komplexer Oberflächeneigenschaften

An den Varianten 1, 2 (1K-System mit und ohne Nanopartikel), 4 und 5 (UV-Systeme mit und ohne Nanopartikel, siehe 7.2.2a) wurden auch orientierende VOC-Messungen an den beschichteten Oberflächen nach 48 h Ablüftung durchgeführt. Dazu kam eine Flec-Meßzelle (Abbildung 4.3.7) zur Anwendung. Die Flec-Messzelle wurde auf Oberfläche gestellt, dann 10 min gewartet, danach erfolgten 2 Messungen als Doppelstimmung (2 – 4 l Luftvolumen gezogen mit 100 ml/min).

Die ermittelten Ergebnisse der VOC-Emission wurden in Anlehnung an das AgBB-Schema für Bauprodukte bewertet. Dazu wurde der R-Wert verwendet (Anforderung < 1,49).



Abbildung 4.3.7 Erfassung von VOC-Emissionen mittels Flec-Meßzelle.

Desweiteren wurden an der Var. 7 (2K-PUD mit Nanopartikeln) weitere relevante Eigenschaften für den Einsatz als Fußbodenlackierung bestimmt. Dazu waren größere Prüfflächen (je 1 m<sup>2</sup>) herzustellen.

#### Bestimmung der rutschhemmenden Eigenschaften

Bei dieser Prüfung wird eine Masse, die mit Gleitern definierter Form Gummi + Leder (1 Gummigleiter und 2 Ledergleiter) gemäß EN 13893:2003 (für Trockenzustand) ausgerüstet ist, und einen definierten Druck auf die Prüffläche ausübt, mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Prüffläche gezogen. Die zum Ziehen der Masse erforderliche Kraft wird über die gesamte Länge der Messstrecke ermittelt. Der Gleitreibungskoeffizient wird als Quotient aus ermittelter Kraft und vertikal wirkender Last berechnet. Es wurden jeweils 5 Messungen längs durchgeführt.

Das ermittelte Ergebnis wurde gemäß IHD-Anforderungsprofil für Holzfußbodenlackierungen hinsichtlich der Erfüllung der Nutzungsklassen 1 – 6 bewertet.

## Beständigkeit gegenüber Stuhlrollen

Die Beständigkeit gegenüber Stuhlrollen wurde gemäß EN 425:2002 nach 25.000 Umdrehungen mit weichen Rollen ermittelt.

### a) Ergebnisse

Die Tabelle 4.3.11 – Tabelle 4.3.13 zeigen die Ergebnisse der erfassten Oberflächeneigenschaften an den ausgewählten Beschichtungen.

**Tabelle 4.3.11 Ergebnisse der VOC-Messung.**

<b>Variante</b>	<b>Ermittelte TVOC Emission in <math>\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{R}</math>-Wert</b>
1	181/0,43
2	55/0,05
4	45/0,08
5	272/0,43

**Tabelle 4.3.12 Ergebnis der Bestimmung der rutschhemmenden Eigenschaft.**

<b>Variante</b>	<b>Ermittelter Gleitreibungskoeffizient <math>\mu</math> (mit Gummi- + Ledergleiter) gemäß EN 13893:2003</b>	<b>Bewertung gemäß IHD Anforderungsprofil für Holzfußbodenlackierungen</b>
7	0,40	Nutzungsstufe 1 - 6

**Tabelle 4.3.13 Ergebnis der Beständigkeit gegenüber Stuhlrollen.**

<b>Variante</b>	<b>Ermittelte Veränderungen nach 25.000 Umdrehungen</b>
7	keine sichtbaren Schäden

### a) Zusammenfassende Bewertung der ermittelten Oberflächeneigenschaften

Hinsichtlich der VOC-Emissionen wurden sehr gute Ergebnisse erzielt, es konnten keinerlei kritische Emissionen bei den vom ILF formulierten Lacksystemen nachgewiesen werden. Die gesetzlichen Anforderungen des DIBT an Fußbodenlackierungen, nachgewiesen durch VOC-Messungen und Bewertung gemäß AgBB-Schema, würden bei normgerechter Prüfung in Kammern eingehalten werden.

Auch bei den fußbodentypischen Eigenschaften Rutschhemmung und Stuhlrollenbeständigkeit wurden sehr gute Ergebnisse an Prüflächen der Var. 7 erzielt. Durch den Einsatz von Nanopartikeln wurde bei der Var.7 eine geringere Stoßfestigkeit ermittelt als bei der unmodifizierten Var. 6, dies führte jedoch nicht zur Rissbildung bei der komplexen Beanspruchung durch Stuhlrollen.

## 5 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während und nach Ende der Laufzeit des Forschungsvorhabens wurden verschiedene Maßnahmen durchgeführt und sind noch geplant, mit denen die Forschungsinhalte einem breiten Fachpublikum zugänglich gemacht und die erzielten Ergebnisse weitergegeben werden sollen.

### Erfolgte Transfermaßnahmen

	Ziel	Maßnahme	Zeitraum
<b>Projekt begleitender Ausschuss</b>	Die Forschungsergebnisse wurden fortlaufend im Projekt begleitenden Ausschuss (PbA) diskutiert und verifiziert. Daraus wurden Maßnahmen zur Fortführung des Projektes und zum Transfer in die industrielle Praxis abgeleitet	1. Vorstellung des Projekts und der geplanten Arbeiten zum Kick-off Meeting des PbA	17.10.2014
		2. Vorstellung der Zwischenergebnisse und Bewertung; Ableitung des weiteren Vorgehens	17.06.2014
		3. Abschlusspräsentation und -diskussion der Ergebnisse	02.12.2014
<b>Information</b>	Die während der Projektlaufzeit erforderlichen fachlichen Diskussionen wurden zur Präsentation von Zwischen- und Endergebnissen genutzt.	Beratungen interessierter Unternehmen, z.B.: Diegel, Alsfeld Finma-Chemie, Rosbach Clouth, Offenbach Clariant, Frankfurt Evonik, Essen	Sommer 2014 Sommer 2014 Herbst 2014 Frühjahr 2015 Frühjahr 2015
<b>Veröffentlichungen</b>	Umfassende Verbreitung der Ergebnisse Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung	• Jahresbericht 2014 des Fraunhofer LBF	Frühjahr 2015
		• Tätigkeitsbericht 2014 des IHD	Frühjahr 2015
		• Pressemitteilung des Fraunhofer LBF	20.04.2015
<b>Übernahme der Ergebnisse in technische Arbeitsblätter/ Normen</b>	Standardisierung der entwickelten Prüfmethodik. Bereitstellung der Ergebnisse für interessierte Unternehmen.	Werknorm IHD-W-474	26.11.2014
		Übernahme der Ergebnisse in die europäische technische Spezifikation CEN TS 16611:2014	Juni 2014
<b>Demonstration</b>	Mit dem Vorhaben stehen Demonstratoren für die PUD, ihre Synthese und die Technologie der Beschichtung von Holz und Kunststoffen sowie der Prüfmethode zur Charakterisierung der Mikrokratzfestigkeit zur Verfügung. Funktionsmuster und Demonstratoren wurden	Anwenderschulungen Mikrokratzfestigkeit: KFZ-Sachverständigen-Seminar des iLF,	20.02.2014
		11. ERICHSEN-Workshop "Oberflächenprüfung und Kratzbeständigkeit" am iLF,	14.05.2014

	einem breiten Fachpublikum vorgestellt.		
<b>Übernahme der Ergebnisse in die Lehre</b>	Vermittlung der Ergebnisse direkt an Studierende in der theoretischen und praktischen Ausbildung	Vorlesung „Mehrphasige Polymersysteme“ der TU-Darmstadt, Dr. Klein	Seit SS 2012
	Wissensvermittlung und Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse in die Lehrveranstaltungen	Forschungspraktika in Makromolekularer Chemie der TU Darmstadt	Seit SS 2013, 5 Forschungspraktika
		Bachelorarbeit in Makromolekularer Chemie an der TU Darmstadt	Februar-April 2015
		Dissertation in Makromolekularer Chemie an der TU- Darmstadt	1.12.2012 – vrs.. Ende 2015

### Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

	Ziel	Maßnahme	Zeithorizont
<b>Fachveranstaltungen</b>	Umfassende Verbreitung der Ergebnisse und Austausch mit Anwendern	European Coatings Show	21.- 23.04.2015, Nürnberg
		GdCh-Jahrestagung, Fachgruppe Lackchemie (Abstract eingereicht)	16.- 18.09.2015, Schwerin
		National Meeting der American Chemical Society (Abstract eingereicht)	16.- 20.08.2015, Boston, USA
		Vorträge auf Veranstaltungen der AiF-FV TIHD, FGK	
<b>Veröffentlichungen</b>	Ergebnistransfer in die Wirtschaft Breite Publikation der Ergebnisse	Forschungsberichte über die Homepages <ul style="list-style-type: none"> <li>• der AiF-FV FDBI</li> <li>• der Forschungsstellen</li> </ul>	2 Monate nach Projektende
<b>Übernahme der Ergebnisse in technische Arbeitsblätter/ Normen</b>	Eine normative Umsetzung der Ergebnisse wurde während der Projektbearbeitung vorbereitet.	Überführung der CEN TS 16611 in eine EN	voraussichtlich 2017
<b>Beratungen</b>	Maßgeschneiderter Transfer der Forschungsergebnisse	Basierend auf den Forschungsergebnissen erfolgen Beratungen der Industrie einschließlich Demonstration durch die Forschungsstellen	permanent

<b>Personaltransfer</b>	Ergebnis- und Wissenstransfer in die Wirtschaft	Personaltransfer von den Forschungsstellen in die Wirtschaft	permanent
-------------------------	---	--	-----------

### **Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzepts**

Den Mitgliedern des pbA wurden die projektbezogenen Informationen unmittelbar zur Kenntnis gebracht, teilweise auch Versuchsmuster (Halbprodukte) zur weiteren Bearbeitung übergeben. Welche Entwicklungen sich hieraus ggf. ergeben haben oder noch ergeben werden, ist derzeit nicht bekannt.

Die bereits durchgeführten und noch geplanten Maßnahmen zum Transfer der Ergebnisse dienen dazu, einem erweiterten Kreis von interessierten Unternehmen die Resultate zu präsentieren und näher zu erläutern. Hierfür geeignet sind insbesondere die geplanten Vorträge bei Fachkonferenzen, die gezielte Ansprache von Unternehmen auf Messen sowie die Veröffentlichungen auf den Internetseiten. Im Bedarfsfall werden individuelle Beratungen angeboten, die den Unternehmen dazu verhelfen, die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse in die Praxis umzusetzen. Hierzu zählen beispielsweise die Zusammenhänge zwischen verwendeten Polymeren für die Binder, Art der Silikapartikelmodifizierung, Herstellungsprozess für die Polyurethandispersionen, Aushärteverfahren, Lackformulierungsadditiven, Applikationsverfahren, Art der Substrate und Filmeigenschaften. Diese Erkenntnisse werden insbesondere von Bindemittelherstellern und Lackformulierern genutzt werden können. Die entwickelte Prüfmethodik zur differenzierten Bestimmung der Beständigkeit gegen Mikrokratzer bei lackierten Parkettoberflächen und der daraus hervorgehenden Werknorm IHD-W-474 wird insbesondere von Lackherstellern und Anwendern genutzt werden können.

## 6 Literatur

- [1] Christoph Irle „Polyurethanlacke - Domäne in der Holzbeschichtung“ GDCH Fachgruppe Lackchemie, Aktuelle Wochenschau vom 27.8.2007.
- [2] C. Philipp „The future of wood coatings“ European Coatings Journal 01/2010, Seite 19; Jahresbericht 2005/2006, Verband der deutschen Lackindustrie e.V., Frankfurt 2007, Seite 20.
- [3] G. Bradley "Skin-deep Beauty of Automotive Coatings, May 25th 2007, [www.specialchem4coatings.com](http://www.specialchem4coatings.com), Coatings&Inks; US 2004/0225057 Anmelder: PPG Industries Ohio Inc..
- [4] Unkel, G.: Selbstheilende Hochganzoberfläche für Möbeloberflächen. In: Tagungsband des DFO Tages der Holzbeschichtung am 11.02.2010, Herford.
- [5] Bauch, H., Mehnert, R., Emmeler, R., Flyant, R.: Entwicklung kratz- und abriebfester Beschichtungen für Holzoberflächen auf der Basis von lösemittelarmen Nanokomposit-Lacken. AiF-Bericht 13730 BR, Mai 2006.
- [6] nanoresins AG: Nanocryl, Nanopox, Nanopol; Byk Chemie: Nanobyk; Clariant France SA: Highlink.
- [7] DE 19804388C1 vom 04.02.1998, Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V..
- [8] DE 102008039129A1 vom 21.08.2008, Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.; DE 102005034892A1 vom 26.07.2005, Anmelder: Hexal AG; CA 02614791A1 vom 26.07.2006, Anmelder: Hexal AG.
- [9] C.-H. Yang, F.-J. Liu, Y.-P. Liu, W.-T. Liao „Hybrids of colloidal silica and waterborne polyurethane“ J. Coll. Interf. Sci. 2006, 302, 123-132.
- [10] „Global Polyurethane Dispersions Market Set for Growth“ Paint & Coatings Industry 2010, 26, 8.
- [11] S. Zhang, R. Liu, J. Jiang, C. Yang, M. Chen, X. Liu "Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films" Progr. Org. Coat. 2011, 70, 1-8; EP1773919 Anmelder Alberdingk&Boley; H. Yu, Q. Yuan, D. Wang, Y. Zhao "Preparation of an ultraviolet-curable water-borne poly(urethane acrylate)/silica dispersion and properties of its hybrid film " J. Appl. Polym. Sci. 2004, 94, 1347-1352.
- [12] D.B. Otts, M.W. Urban "Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes; stratification processes and the role of water" Polymer 2005, 46, 2699-2709.
- [13] C.-Fa Hsieh, H.-C. Yang, C.-P. Wu "Preparation and properties of amino-terminated anionic waterborne-polyurethane-silica hybrid materials through a

sol-gel process in the absence of an external catalyst" Europ. Polym. J. 2008, 44, 2777-2783.

[14] EP 1516012B1 vom 23.12.2009, Anmelder: Bayer MaterialScience AG.

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungen, welche nicht durch normierte oder durch naturwissenschaftlich festgelegte Kurzzeichen erklärt werden

A	Lichtabsorption der Beschichtung; Berechnet aus der Lichttransmission T ggü. dem unbeschichteten Substrat
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer / Arthur Krüger GmbH (D)
ChB	Chemikalienbeständigkeit
DBTDL	Dibutylzinndilaurat (dibutyl tin dilaurate)
Fst.	Forschungsstelle
Gt. oder GS	Gitterschnittwert
HALS	hindered amine light stabilizer
HMDI	Hexamethylendiisocyanat
HQMME	p-Hydroxyanisol (hydroquinone mono methyl ether)
kvL	kommerziell verfügbare Lacke
MFT	Minimale Filmbildungstemperatur (ISO 2115)
MK	Mikrokratzfestigkeit
nP	Nanopartikel
O.-fl.	Oberfläche
pbA	projektbegleitender Ausschuss
PC	Polycarbonat PC Lexan 9030 / Sabic Innovative Plastics (NL)
PU oder PUR	Polyurethan
PUDI	in Fst. 1 hergestellte, nP-freie Polyurethandispersion
RH	Ritzhärte
SIPUD	in Fst. 1 hergestellte, nP-haltige Polyurethandispersion
UG	Untergrund

## 7.2 Finale Rezepturen der PUDI- und SIPUD-Lacke sowie eines Reinacrylat-Vergleichslackes

alle Angaben in Massenteilen (MT)		physikalisch trocknende Lacke			UV-härtende Lacke		2K-PU-Lacke	
Substanz	Beschreibung	WoC-AB-PU-17-02	WoC-AB-Si-14-02	WoC-AB0,3-02 (Acryl)	UV-PUD-005-VII-02	UV-SiPUD-003-I-02	2K-PU-02-02-2B	2K-SiPUD-01-01-1
PA 1	wässrige Reinacrylatdispersion; 45%; MFT 0 °C	11,7	9,9	67,5				
PA 4	harte Acrylatdispersion; 47%; MFT 54 °C	11,7	9,9	28,9				
PUDI-017-VI	Entwicklungsprodukt der Fst. 1	74,1						
SIPUD-014-III	Entwicklungsprodukt der Fst. 1		77,3					
UVC-PUDI-005-VII	Entwicklungsprodukt der Fst. 1				95,0			
UVC-SIPUD-003-I	Entwicklungsprodukt der Fst. 1					95,1		
OH-PUDI-002-II	Entwicklungsprodukt der Fst. 1						91,7	
OH-SIPUD-001-I+II	Entwicklungsprodukt der Fst. 1							90,7
Entschäumer 1	Polysiloxane + hydrophobe Feststoffe / Polyglykol	0,7	1,0	0,7	0,8	0,8		
Entschäumer 2	Polysiloxane + hydrophobe Feststoffe / Polyglykol						1,4	1,4
Verlaufadd. Untergrundbenetzung	polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	0,3	0,3	0,4	0,9	1,0	0,6	0,5
Verlaufadd. Oberflächenglätte 1	polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	0,1	0,8	0,1			0,6	0,5
Verlaufadd. Oberflächenglätte 2	polyethermodifiziertes acrylfunktionelles Polydimethylsiloxan				1,4	1,4		
Filmbildehilfsmittel 1 / Co-Polyol	Diethylenglycol (DEG)			0,8			3,2	1,8
Filmbildehilfsmittel 2	Methoxypropylacetat (MOPA)				0,4		2,4 (4)	1,25 (4)
Filmbildehilfsmittel 3	n-Butylacetat (BuAc)						x	
UV-Absorber (1)	Mischung von Hydroxyphenylbenzotriazolen	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2		
Lichtschutzadditiv (1)	NOR-HALS	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2		
in-can-Biozid	Mischung verschiedener Isothiazolinone	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2		
Rheologieadditiv (2)	assoziativ wirkender Urethanverdicker	0,3	0,7	0,4			1,9	4,7
Polymerisationsstabilisator	1%-ige HQMME-Lösung in MOPA				0,4	0,5		
Photoinitiatoren PhI 1 : PhI 2 = 3 : 1 (3)	PhI 1: 2-Hydroxyprop-2-yl-phenyl-ke-ton + PhI 2: Phenylbis(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphinoxid				0,4	0,5		
2K-PU-Isocyanat-Härter	aliphatisches HMDI-Polyisocyanat						24,0(4)	12,45 (4)
2K-PU-Katalysator	1%-ige Lösung DBTDL in BuAc						0,7	0,4
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0 (5)	100,0 (5)

(1) gemeinsam in 0,5 MT DEG / MT Additive; (2) 50%-ig in Wasser; (3) als Lösung: 4 MT MOPA + 3 MT PhI 1 + 1 MT PhI 2; (4) in Komponente 2; (5) ohne Komponente 2

### 7.3 Angewandte Prüfnormen

Abrieb	<ul style="list-style-type: none"><li>- Taber-Abraser, Test 1, Holz, PC und ABS: DIN EN ISO 7784-1 (Auswertung des Gewichtsverlustes; Reibräder CS-17, 500 g / Reibrad, 500 Umdrehungen)</li><li>- Taber-Abraser, Test 2 auf PC: DIN 52347, ASTM D1044 u. ASTM D1003 (Auswertung der Haze-Änderung; Reibräder CS-10F, 500 g / Reibrad, 100 Umdrehungen)</li></ul>
Bewitterungsstabilität	QUV UV-B DIN EN ISO 11507 (Verf. A; 4 h Betauen 50 °C ohne Bestrahlung, 4 h trock. UV-B 60 °C; 504 h) mit Auswertung der Farbänderung (Detektion durch Farbmessung) und der Glanzänderung (60 °)
Chemikalienbeständigkeit	<ul style="list-style-type: none"><li>- Holz: in Anlehnung an DIN EN 13442 (5 = keine Schädigung bis 1 = starke Schädigung)</li><li>- Kunststoff: in Anlehnung an DIN EN ISO 2812 mit Bewertung nach DIN EN ISO 4628-1 (0 = keine Schädigung bis 5 = starke Schädigung)</li><li>- hier gegen 10%-ige Citronensäure, einem basischen Reiniger und Motorenöl</li></ul>
Farbmessung	DIN EN ISO 11664-1 bis ...-4 ( mit D65/10°; 45°/0°-Ringspiegeloptik)
Filmhärte	DIN EN ISO 1522 (Pendeldämpfungsprüfung, Methode nach König)
Flexibilität	DIN EN ISO 1520 (Tiefungsverfahren)
Fließkurven	DIN 53019-1-3 (kvL und nP-kvL: PP 50/0,4; 23 °C, 0,1 - 2500 s <sup>-1</sup> ; PUDI und SIPUD: CP 40; 23 °C, 0,1 - 1000 s <sup>-1</sup> )
Glanzmessung	DIN EN ISO 2813 (20°, 60 ° und 85°)
Haftung	DIN EN ISO 2409 (Gitterschnittprüfung ohne und mit Klebebandabriss)
Kontaktwinkel	DIN EN 828
Lichttransmission T	DIN EN ISO 13468-1, <b>ASTM D1003</b> (mit Transmissionsmessgerät haze-gard Plus / BYK-Gardner; auch Erfassung von Haze H und Clarity C)
Martindale-Gerät	DIN EN ISO 12947-1
Mikrokratzfestigkeit MK	IHD-W474 (Version 1.0 v. 25.4.2013, erg. 07/2013; Normentwurf DIN EN 16094); Martindale-Gerät; Verfahren A: 89-mm-Scotch Brite-Pads SB 7448; 6 N; 80 Zyklen; Messung der Glanzänderung
Normklima NK	ISO 3270 (23 °C; 50% relative Luftfeuchte)
Oberflächenenergie	DIN 55660-1 (23 °C) <ul style="list-style-type: none"><li>- für Festkörper: DIN 55660-2 (mit Ethylenglycol, Formamid, n-Dodecan und Wasser);</li></ul>

- für Flüssigkeiten: in Anlehnung an DIN 55660-5 (auf Stahl-Q-Panel QD-36, Präzisionsacrylglas und Präzisions-Glasobjekträger)

Ritzhärte RH

DIN EN ISO 1518-1 (RH 1: Kraft bei der die erste Ritzspur sichtbar wird; RH 2: Kraft, die zum Durchritzen der Beschichtung benötigt wird; 21 N = oberste Gerätegrenze)

Trockengrad TG

DIN EN ISO 9117-5 (1 = niedrigster TG bis 7 = höchster TG)

Trockenschichtdicke

DIN EN ISO 2808, Verfahren 7D

## 7.4 Werknorm IHD W-474



### Werknorm

**INSTITUT FÜR HOLZTECHNOLOGIE DrRESDEN gemeinnützige GmbH**

Bestimmung der Beständigkeit gegen Mikrokratzer bei lackierten Parkett-oberflächen IHD-W-474	erstellt von:	am:
	geprüft von:	am:
	genehmigt von:	am:

#### 1 Deskriptoren

Parkett, lackierte Oberfläche, Oberflächenprüfung

#### 2 Ziel und Zweck

Diese Norm gilt für lackierte Parkettoberflächen und dient der einheitlichen Bestimmung der Widerstandsfähigkeit der obersten Schicht gegen Mikrokratzer.

#### 3 Geltungsbereich und Zuständigkeiten

Diese Werknorm gilt für alle Prüfungen nach Punkt 2. Für die Aktualisierung ist der verantwortliche IHD-Bearbeiter des Ressorts Oberfläche zuständig. Die Archivierung der Werknorm erfolgt im Ressort Information/Dokumentation des IHD.

#### 4 Inhalt

##### 4.1 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten folgende Definitionen:

##### Zyklus

Eine Umdrehung der beiden äußeren Getriebe des Martindale-Gerätes.

##### Lissajous-Bewegung (LB)

Durchlaufen aller zu einer Lissajous-Figur gehörenden translatorischen Bewegungen. Die Lissajous-Bewegung umfasst 16 Zyklen, d.h. 16 Umdrehungen der beiden äußeren Getriebe und 15 Umdrehungen des inneren Getriebes des Martindale-Gerätes.

Datei:	Variante 1.0	Seite 1 von 9	Datum: 26.11.2014
ANLAGE	IHD_W_474_Mikrokratzerbeständigkeit		
Parkett1.doc			

### Lissajous-Figur

Die Lissajous-Figur entsteht durch die rechtwinklige Überlagerung von zwei Sinusschwingungen, deren Extremzustände ein Kreis und eine Gerade sind. Die Figur stellt den Bewegungsablauf des Reibtellers dar.

### Prüfmittel

Scotch Brite Reibmaterial 7447 und 7448  
Kunststoffvlies besetzt mit Aluminiumoxidpartikeln

## 4.2 Prinzip

Im Martindale-Prüfgerät wird ein Reibmaterial unter definierter Belastung gegen den Prüfkörper translatorisch in Form einer Lissajous-Figur bewegt. Der Probenhalter, der das Reibmaterial aufnimmt, ist zusätzlich um seine Achse senkrecht zur Probenebene frei drehbar. Die Beanspruchung des Probekörpers durch das Reibmaterial erfolgt bis zu einer festgelegten Zyklanzahl.

## 4.3 Prüfeinrichtung und Zubehör

### 4.3.1 Scheuerprüfgerät

Scheuerprüfgerät, wie in DIN EN ISO 12947 Teil 1 festgelegt

Das Scheuerprüfgerät besteht aus einem Grundgestell, auf dem Scheuertisch und Antrieb befestigt sind. Der Antrieb besteht aus zwei äußeren und einem mittlerem Getriebe. Das Verhältnis der Getriebedrehzahlen der äußeren Getriebe zu dem mittleren beträgt 16 : 15, d.h. nach 16 Umdrehungen des Abtriebs der äußeren Getriebe hat der Abtrieb des mittleren 15 Umdrehungen ausgeführt und die Ausgangsstellung ist wieder erreicht. Die dabei ausgeführte Bewegung entspricht einer Lissajous-Figur.

Anmerkung: Das Martindale-Gerät erzeugt keine vollkommene Lissajous-Figur.

### Antrieb

Der Antrieb muss so gestaltet sein, dass die erwärmte Abluft der Motorbelüftung nicht auf die Prüffläche gelangen kann. Die Bewegung des Probenhalters erfolgt durch:

- a) die beiden äußeren, gleich arbeitenden Getriebe, die folgende technische Daten haben:
  - Abstand der Achse des Antriebsstiftes von der Mittelachse des Getriebes:  
(30,25 ± 0,25) mm
  - Drehzahl der äußeren Getriebe: (47,5 ± 2,5) min<sup>-1</sup>
- b) ein mittleres Getriebe, das folgende technische Daten hat:

---

Datei: Variante 1.0 Seite 2 von 9 Datum: 26.11.2014  
ANLAGE IHD\_W\_474\_Mikrokratztbeständigkeit  
Parkett1.doc

- Abstand der Achse des Antriebsstiftes von der Mittelachse des Getriebes:  
(30,25 ± 0,25) mm
- Drehzahl des mittleren Getriebes: (44,5 ± 2,4) min<sup>-1</sup>

#### Halter für Probenmaterial

Der Probenhalter besteht aus Reibsteller mit einem Innendurchmesser von (90±0,5) mm, Rundstab (Schaft) und Gewichtsstück mit einer Gesamtmasse von (612±2) g (Nenngewicht 6 N). Das Gewichtsstück liegt direkt auf dem Reibsteller auf. Der Schaft wird mit dem unteren Ende in den Reibsteller eingesetzt und durch ein Nadellager geführt.

Das Prüfgerät hat ein Zählwerk mit Vorwahleinrichtung, das für eines der äußeren Getriebe alle Umdrehungen (Zyklen) zählt.

#### 4.3.2 Weiches Baumwolltuch

#### 4.3.3 Doppelseitiges Klebeband zur Befestigung der Scotch-Brite-Materialien

#### 4.3.4 Diffuse Lichtquelle

Bewirkt eine gleichmäßige Lichtstreuung mit einer Beleuchtungsstärke zwischen (1200 ± 400) lx auf dem Prüffeld. Es kann sich dabei um diffuses Tageslicht oder diffuses künstliches Licht handeln.

Anmerkung: Tageslicht sollte nicht durch nahe Bäume, Gebäude usw. beeinträchtigt sein. Bei Verwendung von künstlichem Licht wird empfohlen, dass dieses eine dem Tageslicht ähnliche Farbtemperatur von (6500 ± 50) K und ein Ra größer als 92 haben sollte, indem eine Farbvergleichskabine nach ISO 3668 benutzt wird.

#### 4.3.5 Reflektometer

Reflektometer, wie in EN ISO 2813 festgelegt

#### 4.3.6 Schablone

Schablone zum Einlegen der Prüfkörper mit Anschlag an 3 Seiten zur positionierten Glanzmessung gemäß Abb. 1

#### 4.4 Vorbereitung der Prüfkörper

Beim Umgang mit dem zu prüfenden Material, insbesondere bei hochglänzenden Prüfkörpern, ist während des gesamten Prüfablaufs darauf zu achten, dass die zu prüfende Oberfläche nicht durch mechanische Beanspruchung oder Fingerabdrücke verändert wird.

---

Datei: Variante 1.0 Seite 3 von 9 Datum: 26.11.2014  
 ANLAGE IHD\_W\_474\_Mikrokratzbeständigkeit  
 Parkett1.doc

Es sind 6 Probekörper mit quadratischer Fläche von 150 mm Kantenlänge vorzubereiten.  
 Bei Probekörperdicken > 38 mm sind die Prüfkörper einseitig planparallel von der Unterseite her abzarbeiten.  
 Die Konditionierung muss eine Woche vor der Prüfung beginnen und muss bei einer Lufttemperatur von  $(23 \pm 2)$  °C und einer relativen Luftfeuchte von  $(50 \pm 5)$  % durchgeführt werden. Es ist darauf zu achten, dass die Luftzirkulation allseitig um die Prüfkörper gewährleistet wird.

Die Prüfoberfläche muss vor Prüfbeginn sorgfältig mit einem trockenem Tuch (4.3.2) abgewischt werden.

Das Außenmaß des Prüfmittels entspricht dem Durchmesser des Reibtellers (90 mm).

#### 4.5 Durchführung der Prüfung

##### 4.5.1 Allgemeines

Die Prüfung zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Vielfachzerkratzung kann mit zwei verschiedenen Verfahren (A / B) durchgeführt werden. Alle notwendigen Parameter (Reibmaterial, Anpresskraft, Geschwindigkeitsfaktor, Zyklenzahl) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle. 1: Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Vielfachzerkratzung

	Verfahren A	Verfahren B
Prüfmittel	SB 7448+	SB 7447+
Anpresskraft des Reibtellers	6 N	6 N
Geschwindigkeitsfaktor	Standard	Standard
Anzahl der Lissajous-Bewegungen	5 LB	5 LB
Auswertung über	Glanzänderung	Kratzbild

##### 4.5.2 Befestigung von Probekörper und Prüfmittel

Der Probekörper ist mittig mit doppelseitigem Klebeband auf dem Scheuertisch vollflächig zu befestigen.

Bei der Befestigung des Prüfmittels ist auf einen gleichmäßigen Andruck zu achten. Das Prüfmittel wird mittig mit doppelseitigem Klebeband auf dem Reibsteller aufgebracht.

Bei Anbringen des Klebebandes dürfen keine Falten, Überlagerungen oder eingeschlossenen Luftblasen entstehen.

##### 4.5.3 Maschinenausgangsstellung

---

Datei: Variante 1.0 Seite 4 von 9 Datum: 26.11.2014  
 ANLAGE IHD\_W\_474\_Mikrokratzbeständigkeit  
 Parkett1.doc

Es sind 6 Probekörper mit quadratischer Fläche von 150 mm Kantenlänge vorzubereiten.  
Bei Probekörperdicken > 38 mm sind die Prüfkörper einseitig planparallel von der Unterseite her abzarbeiten.

Die Konditionierung muss eine Woche vor der Prüfung beginnen und muss bei einer Lufttemperatur von  $(23 \pm 2)$  °C und einer relativen Luftfeuchte von  $(50 \pm 5)$  % durchgeführt werden. Es ist darauf zu achten, dass die Luftzirkulation allseitig um die Prüfkörper gewährleistet wird.

Die Prüfoberfläche muss vor Prüfbeginn sorgfältig mit einem trockenem Tuch (4.3.2) abgewischt werden.

Das Außenmaß des Prüfmittels entspricht dem Durchmesser des Reibtellers (90 mm).

#### 4.5 Durchführung der Prüfung

##### 4.5.1 Allgemeines

Die Prüfung zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Vielfachzerkratzung kann mit zwei verschiedenen Verfahren (A / B) durchgeführt werden. Alle notwendigen Parameter (Reibmaterial, Anpresskraft, Geschwindigkeitsfaktor, Zyklenzahl) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle. 1: Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Vielfachzerkratzung

	Verfahren A	Verfahren B
Prüfmittel	SB 7448+	SB 7447+
Anpresskraft des Reibtellers	6 N	6 N
Geschwindigkeitsfaktor	Standard	Standard
Anzahl der Lissajous-Bewegungen	5 LB	5 LB
Auswertung über	Glanzänderung	Kratzbild

##### 4.5.2 Befestigung von Probekörper und Prüfmittel

Der Probekörper ist mittig mit doppelseitigem Klebeband auf dem Scheuertisch vollflächig zu befestigen.

Bei der Befestigung des Prüfmittels ist auf einen gleichmäßigen Andruck zu achten. Das Prüfmittel wird mittig mit doppelseitigem Klebeband auf dem Reibteller aufgebracht.

Bei Anbringen des Klebebandes dürfen keine Falten, Überlagerungen oder eingeschlossenen Luftblasen entstehen.

##### 4.5.3 Maschinenausgangsstellung

---

Datei: Variante 1.0 Seite 4 von 9 Datum: 26.11.2014  
ANLAGE IHD\_W\_474\_Mikrokratzbeständigkeit  
Parkett1.doc

Die Ausgangsposition von Scheuertisch zu Probehalter ist nicht festgelegt. Erfolgt eine Unterbrechung im Prüfablauf, so darf die Position von Scheuertisch zu Probehalter nicht verändert werden.

#### 4.6 Durchführung und Auswertung

##### Verfahren A

Vor Prüfbeginn ist eine Glanzmessung am Probekörper durchzuführen (Ausgangszustand R'A). Die Messung erfolgt parallel zur Faserrichtung des Probekörpers unter Nutzung des Reflektometers (4.3.5) mit einer Messgeometrie von  $60^\circ$ . Es wird eine Markierung im Eckbereich des Prüfkörpers (z.B. Punkt linke obere Ecke bei der Lage in der Schablone) empfohlen. Ist der ermittelte Reflektometerwert  $\geq 70^\circ$  (hoher Spiegelglanz) müssen zusätzliche Messungen unter Nutzung der  $20^\circ$ -Messgeometrie durchgeführt werden. Dabei ist die Schablone gemäß 4.3.6 anzuwenden. Es sind 4 Messwerte in einem Bereich von 60 mm aufzunehmen. Dieser Bereich entspricht den äußeren Abmessungen der auszuführenden Lissajous-Bewegung. Aus den 4 Messungen ist der Mittelwert zu errechnen.

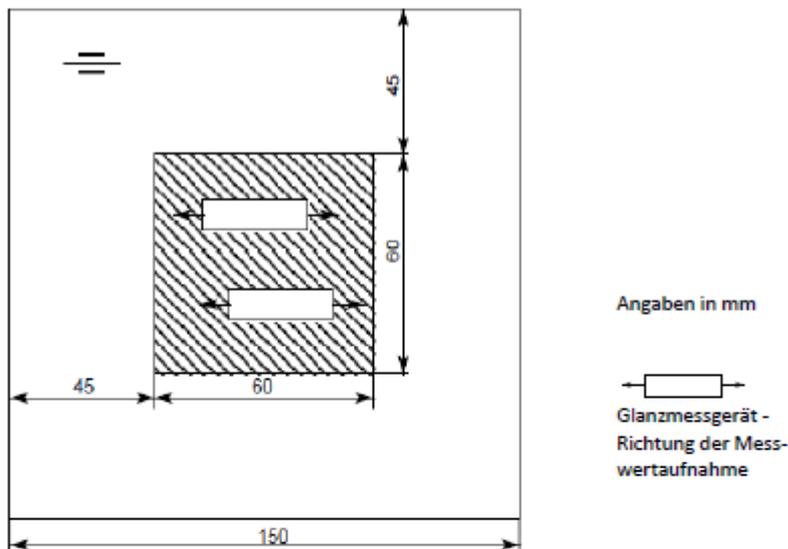


Abb. 1: Glanzmessung

Probekörper und Prüfmittel sind in beschriebener Weise (4.5.2) zu montieren.

Die Prüfung erfolgt im Normalklima bei 23 °C/ 50 % relativer Luftfeuchte.

Nach Ablauf von 5 LB (1 LB entspricht 16 Zyklen) ist der Probekörper vom Scheuertisch zu entfernen und mit dem weichen Baumwolltuch zu reinigen, 24 h zu konditionieren und danach ist der Glanzwert (R'E) wie oben beschrieben mit der gleichen Messgeometrie, wie beim Ausgangszustand zu bestimmen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Lage des Prüfkörpers in der Schablone mit der bei der Bestimmung des Ausgangszustandes übereinstimmt (z.B. Punkt in der linken oberen Ecke).

Die Glanzänderung ( $\Delta R'$ ) wird im relativ Bezug von Ausgangswert zu Endwert berechnet.

$$\Delta R' = \frac{R'A - R'E}{R'A} \cdot 100 \%$$

Die Prüfung wird jeweils an 3 Probekörpern mit jeweils neuem Prüfmittel (SB 7448) durchgeführt. Danach wird der Mittelwert aus den 3 Ergebnissen gebildet.

Die Einstufung der Mikrokratzbeständigkeit der geprüften Oberfläche ist in folgende Klassen vorzunehmen:

Klasse	Glanzänderung $\Delta R$ (Mittelwert)
1	$\Delta R \leq 20 \%$
2	$20 \% < \Delta R \leq 40 \%$
3	$40 \% < \Delta R \leq 60 \%$
4	$60 \% < \Delta R \leq 80 \%$
5	$80 \% < \Delta R$

#### **Verfahren B**

Probekörper und Prüfmittel sind in beschriebener Weise (4.5.2) zu montieren.

Die Prüfung erfolgt im Normalklima bei 23 °C/ 50 % relativer Luftfeuchte.

Nach Ablauf von 5 LB (1 LB entspricht 16 Zyklen) ist der Probekörper vom Scheuertisch zu entfernen und mit dem weichen Baumwolltuch zu reinigen.

Die Auswertung des Kratzbildes erfolgt 24 h nach Prüfende mittels einer diffusen Lichtquelle (4.3.4) mit bloßem Auge. Der Probekörper wird unter verschiedenen Winkeln untersucht, wobei auch solche Winkelkombinationen einbezogen werden, bei denen das Licht von der Prüffläche zum Auge des Prüfers reflektiert wird. Der Betrachtungsabstand muss zwischen 250 mm und 400 mm liegen.

---

Datei: Variante 1.0 Seite 6 von 9 Datum: 26.11.2014  
ANLAGE IHD\_W\_474\_Mikrokratzbeständigkeit  
Parkett1.doc

Die Prüffläche wird durch Vergleich mit der Referenzfläche nach dem Einordnungsschema in Anhang A bewertet. Es ist darauf zu achten, dass nur das Kratzbild aber keine Aufglänzungen beurteilt werden.

Es wird empfohlen, dass jeder Probekörper von mehr als einem mit diesem Einordnungsschema vertrauten Prüfer bewertet wird. Die Prüfung wird jeweils an 3 Probekörpern mit jeweils neuem Prüfmittel (SB 7447) durchgeführt.

Bei der Prüfung durch nur einen Prüfer ist das Ergebnis der 3 Probekörper je Variante als Mittelwert zu berechnen und ganzzahlig gerundet anzugeben.

Bei der Prüfung durch mehrere Prüfer ist der Mittelwert der Prüfergebnisse der einzelnen Prüfer (berechneter Mittelwert über die 3 Prüfkörper – nicht gerundet) zu bilden und ganzzahlig gerundet als Ergebnis anzugeben.

#### 4.7 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens folgende Angaben enthalten:

- a) einen Verweis auf diese Norm
- b) Angaben zum Prüfkörper (Trägerwerkstoff, Oberflächenbehandlung)
- c) Angaben zum angewendeten Prüfverfahren (eingesetztes Reibmaterial, durchlaufene Zyklenzahl, Bewegungsgeschwindigkeit, Andruckkraft)
- d) Angaben zur Auswertung (Verfahren A: Angabe der Messgeometrie, Verfahren B: Anzahl der Prüfer)
- e) Prüfergebnisse, -bewertungen
- f) etwaige Abweichungen zu dieser Norm
- g) das Datum der Prüfung

#### 5 Verteiler

Verantw. Bearbeiter für Punkt 2, Ressort Oberfläche, Ressort Information/Dokumentation.

---

Datei:	Variante 1.0	Seite 7 von 9	Datum: 26.11.2014
ANLAGE	IHD_W_474_Mikrokratzbeständigkeit		
Parkett1.doc			

## 6 Mitgeltende Unterlagen

Diese Norm enthält durch datierte und undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikation nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderungen oder Überarbeitungen eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

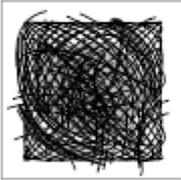
DIN EN ISO 12947 (1999): Textilien - Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren

DIN EN ISO 2813 (1999): Beschichtungsstoffe - Bestimmung des Reflektometerwertes von Beschichtungen (außer Metallic-Beschichtungen) unter 20°, 60° und 85°

---

Datei:	Variante 1.0	Seite 8 von 9	Datum: 26.11.2014
ANLAGE	IHD_W_474_Mikrokratzbeständigkeit		
Parkett1.doc			

Einstufung des Kratzbildes nach Verfahren B Anhang A

Bewertungsstufe	Kratzbild	Erläuterung
1		Keine sichtbaren Veränderungen oder Kratzer: <ul style="list-style-type: none"> <li>• eben erkennbar</li> <li>• sehr wenige</li> </ul>
2		Kratzer: <ul style="list-style-type: none"> <li>• wenige</li> <li>• gut sichtbar</li> <li>• Lissajous-Figur partiell erkennbar</li> </ul>
3		<ul style="list-style-type: none"> <li>• viele Kratzer</li> <li>• grobe und feine Kratzer</li> <li>• Kratzerdichte unbestimmt</li> <li>• Lissajous-Figur partiell erkennbar</li> </ul>
4		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermischung von Lissajous-Figur und sehr vielen Kratzern</li> </ul>
5		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermischung von Lissajous-Figur und sehr vielen Kratzern</li> <li>• teilweise großflächiger Abrieb möglich</li> </ul>

## 7.5 Prüfbericht Diegel



### Interner Prüfbericht

<b>Nr.</b>	i0215
<b>Prüfgegenstand</b>	PC, ABS u. T65 Platten am 04. September 2014 bei der Firma Diegel lackiert.
<b>Datum</b>	22. September 2014
<b>Auftraggeber</b>	Jörg Wörner, Firma Diegel
<b>Erstellt durch</b>	Johannes Greb, Firma Diegel

**1. Prüfgegenstand**

PC, ABS und T65 Platten wie folgt  
lackiert:

**S312-6PShb**  
HYDRO-NANO-SOFTLACK  
schwarz SOUL 6PS  
Charge: 142557

Zugabe: 10% Aminosil  
Härter: 34% 54259a

oder

**S312-6PShb**  
HYDRO-NANO-SOFTLACK  
schwarz SOUL 6PS  
Charge: 142985

Zugabe: 10% Aminosil  
Härter: 34% 54259a

**2. Prüfungen**

nach VW TL 226 von August 2013

nach Alterung 48h bei 60 °C  
Abrieb  
Cremetest VW  
Hydrolysetest VW  
Schwitzwasser-Konstantklima

**3. Ergebnisse**  
**3.1 S312-6PSHb Ch: 142557**

<u>PC</u>	10 Hübe	100 Hübe	Graumaßstab
- Trocken		i.O.	5
- Spiritus	n.i.O.		3

<u>PC</u>	Ericksen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

<u>ABS</u>	10 Hübe	100 Hübe	Graumaßstab
- Trocken		i.O.	4
- Spiritus	n.i.O.		1/2

<u>ABS</u>	Ericksen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	n.i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	n.i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

<u>T65</u>	Erichsen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

### 3.2 S312-6PSHb Ch: 142985

<u>PC</u>	10 Hübe	100 Hübe	Graumaßstab
- Trocken		i.O.	5
- Spiritus	i.O.		4/5

<u>PC</u>	Erichsen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

<u>ABS</u>	10 Hübe	100 Hübe	Graumaßstab
- Trocken		n.i.O.	3
- Spiritus	n.i.O.		1/2

<u>ABS</u>	Erichsen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	n.i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	n.i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

<u>T65</u>	Erichsen-Prüfstab [10N]	Gitterschnitt	Bemerkungen
Haftung nach Alterung	i.O.	Gt 0	
Cremetest nach Alterung			
- VW Sonnencreme Typ A	i.O.	Gt 0	
- VW Handcreme Typ B	i.O.	Gt 0	
Hydrolyse	i.O.	Gt 0	
Schwitzwasser-Konstantklima	i.O.	Gt 0	

**Prüfcreme nach VW PV 3964:**

Typ A Sonnencreme

Chargen-Nr.: 130203

Typ B Handcreme

Chargen-Nr.: 130204

**4. Zusammenfassung**

Die durchgeführten Prüfungen wurden zumeist bestanden.

22. September 2014 i.A. GJ

Ernst Diegel GmbH	Tel.:+49 66 31 7 85-0	e-mail:info@diegel.de	Geschäftsführer:	Aufsichtsratsvorsitzender	Handelsregister:
Ernst Diegel Straße 1-3	Fax:+49 66 31 7 85-770	www.diegel.de	Dipl.-Chemiker Jens Rautengarten	Dr. Christoph Hartfinger	Amtsgericht Gießen
D-36304 Alsfeld					HRB 5032