

Damit das Auto noch lange glänzt

Hochkratzfeste Klarlacke mit neuem Bindemittelkonzept

Nora Laryea*, Stefan Sepour, Carolin Thurn und Melanie Mönkemeyer

Eine neue Bindemittel-Generation, die auf der Direkthärtung von hochmolekularen Silanen basiert, sorgt für hohe Kratz- und Abriebfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und ausgezeichnete Optik. Die Bindemittel eignen sich vor allem für Klarlacke in der Automobilindustrie.

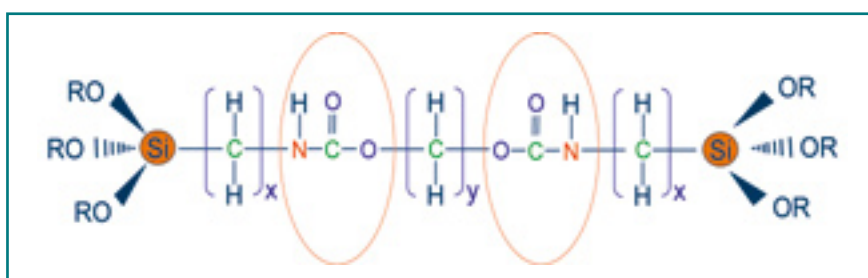
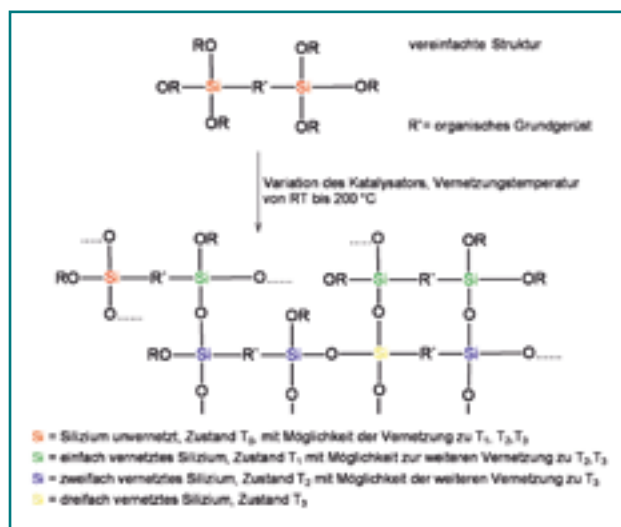


Abb. 1: Das neue Silan-Bindemittel als Strukturmodell; R = -CH₂CH₂, -CH₃; x,y = Kettenlänge

Moderne Klarlacke für die Automobil-Lackierung sollen für Oberflächen-glanz und Tiefenwirkung sorgen. Neben diesen rein ästhetischen Aufgaben sollen sie die darunterliegenden Schichten vor UV-Strahlung, Chemikalienangriff und insbesondere mechanischen Verletzungen schützen. Waschstraßen oder auch nur das Wischen mit groben Tüchern reicht schon aus, um diese Oberflächen zu verkratzen. Bereits nach kurzer Gebrauchsdauer ist eine zeit- und kostenintensive Aufbereitung wie Wachsen oder Polieren notwendig, um die glänzende Optik des Fahrzeuges zu erhalten. Ein dauerhafter Glanzehalt wäre daher wünschenswert.

Eine Verbesserung der Kratzfestigkeit wird bei einigen neueren Nano-Klarlacken durch eine Nanopartikeldiffusion an die Oberfläche erreicht, so dass die Oberfläche der Lackschicht gegenüber dem chemikalienbeständigen Bulk mechanisch verstärkt ist. Der Nachteil: Der kratzfeste Bereich an der Oberfläche des Klarlackes ist einige hundert Nanometer dick. Wird dieser Bereich durch Abwitterung oder mechanischen Einfluss, etwa Polieren, abgetragen, kann je nach Beanspruchung

Abb. 2: Schematische Darstellung des Vernetzungsprozesses mit unterschiedlichen Vernetzungszuständen der Si-Umgebung (T₀ - T₃) im Filmbildungsprozess



der Fahrzeugoberfläche eine inhomogene Gesamtoptik entstehen.

Ziel war daher, ein neues Bindemittel zu entwickeln, das eine durchgehende abrieb- und chemikalienbeständige Schicht bildet. Gleichzeitig sollten Klarlacke, die dieses Bindemittel enthalten, die üblichen hohen Anforderungen hinsichtlich Prozessfähigkeit, Langzeitwitterungsstabilität und Appearance erfüllen [1].

Mit der neuen Generation von Bindemitteln lassen sich jetzt hohe Kratz- und Abriebfestigkeit mit einer sehr guten Chemikalienbeständigkeit kombinieren. Das Eigenschaftsprofil dieser Bindemittel in

Klarlacken übertrifft in vielen Bereichen die heutigen Anforderungen der Automobilindustrie.

Eine neue Klasse

Die neuen Bindemittel basieren auf einer Kombination von Silan-Chemie und konventioneller Lacktechnologie mit den Härtungsmechanismen der Silikonchemie – das heißt einer Direkthärtung von hochmolekularen Silanen. Das Eigenschaftsprofil lässt sich nicht nur durch das Bindemittel selbst, sondern auch über den verwendeten Härtungskatalysator gezielt

* Korrespondierende Autorin.
Kontakt:
Dr. Nora Laryea
Nano-X GmbH
T +49 681 959 40-22
laryea@nano-x.de

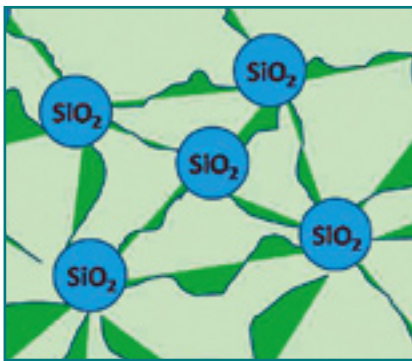


Abb. 3: Strukturmodell einer gehärteten Schicht mit nanostrukturiertem Aufbau zwischen harten, glasartigen und weichen, polymerartigen Zonen

beeinflussen. Abb. 1 zeigt die Bindemittelstruktur in Klarlackanwendungen [2].

Die neue Verbindungsklasse ist je nach Typ mit bis zu 100 % Feststoffanteil herstellbar und zeigt sich lagerstabil. Sie lässt sich mit organischen polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln beliebig verdünnen und mit üblichen Lackadditiven anpassen, etwa zur Einstellung der Verlaufseigenschaften oder zur UV-Stabilisierung.

Die richtige Vernetzung

Diese sogenannten „SiliXan“-basierten Formulierungen werden nicht, wie beim Sol-Gel-Prozess, durch die Zugabe von wässrigen Säuren hydrolysiert bzw. vorkondensiert und danach einer Härtung unterzogen, sondern sind direkt mithilfe spezieller, wasserfreier Katalysatoren mit sehr kurzen Trocknungszeiten vernetzbar. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise konzentrierte freie bzw. latente Säuren oder Metallkomplexe. Die Härtungsbedingungen können so den jeweiligen Anforderungen an die Applikation angepasst werden. Anders als bei organisch härtenden Zwei-Komponenten-Polyurethan-Materialien ist es möglich, in nur wenigen Minuten bei Raumtemperatur zu härten. Normale Einbrenntemperaturen liegen zwischen 60 und 145 °C. Insbesondere die Bedingungen des Ersteinbrands oder der Reparaturlackierung bei Automobilanwendungen können exakt abgebildet werden. Abb. 2 veranschaulicht den Vernetzungsprozess schematisch.

Analytisch kann der Vernetzungsgrad bzw. der Kondensationsgrad über ²⁹Si-NMR-Spektroskopie über die unterschiedlichen Baueinheiten (T₁-T₃) ermittelt werden. Derzeit werden dazu umfangreiche Grundlagenuntersuchungen unter verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Das resultierende, nanoskaliert strukturierte Verbundmaterial hat harte, glasartige und weiche, polymerartige Zonen, die sich homogen in der Schicht verteilen

und somit keinen Gradienten ausbilden. Der gleichmäßige Bulk zeigt im Vergleich zu Nano-Klarlacken deutlich überlegene Eigenschaften (Abb. 3).

Anders als bei Reaktivsystemen mit geringen Topfzeiten und Feststoffgehalten, wie sie bei der Zugabe von Wasser im Sinne des traditionellen Sol-Gel-Prozesses entstehen, liegt der Vorteil der Direkthärtung in der Herstellung von lagerstabilen, auch einkomponentigen Formulierungen, die erst nach der Applikation anorganisch vernetzen.

Durch die kovalent gebundenen flexiblen Ketten in der Struktur lassen sich trotz extremer mechanischer Beständigkeit noch hochflexible Schichten herstellen, die selbst bei Dicken weit oberhalb von 55 µm nicht zur Rissbildung neigen. Durch das urethanfunktionelle organische Netzwerk lässt sich zudem eine sehr gute Bewitterungsstabilität erzielen.

Die Neuen in der Automobilserienlackierung

Die neue Bindemittelklasse bietet eine bisher unbekannt Kombination aus hoher Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und hoher Prozessrobustheit – ohne einen Verlust an optischer Qualität. Für die Klarlackentwicklung werden ausschließlich UV-stabile Urethan-funktionelle Typen verwendet.

Durch die Wahl spezieller Härtungskatalysatoren lässt sich die Härtungstemperatur beim klassischen Automobilserienaufbau zwischen 70 und 145 °C variieren, ohne die Materialeigenschaften der Schicht zu beeinflussen. Selbst eine Härtung bei Raumtemperatur ist bei diesem Prozess möglich. Somit wird innerhalb eines typischen Lackierprozesses der Automobilindustrie das Einbrenntemperaturfenster nicht mehr vom Klarlack, sondern von den verwendeten Basislacken bestimmt. Beim Applikationsprozess kann zwischen elektrostatischer Lackaufladung (ESTA) und pneumatisch beliebig gewählt werden. Für andere Anwendungen können auch Methoden, wie Walzen oder Fluten an-

► Ergebnisse auf einen Blick

- Die neue Bindemitteltechnologie bietet breite Anwendungsmöglichkeiten insbesondere für die Formulierung einer neuen Generation von Klarlacken im Automobilserienaufbau.
- Diese Formulierungen zeichnen sich durch eine hohe Kratz- und Abriebbeständigkeit sowie eine sehr guten Chemikalien- und Bewitterungsstabilität aus.
- Dadurch verbessern sich die Schutzfunktionen und somit auch langfristig die Ästhetik des Klarlackes.
- Sie können in üblichen serienmäßigen Prozessen thermisch von 70 bis 145 °C und für Metallanwendungen bis 200 °C vernetzt werden. Es kann auch bei Raumtemperatur getrocknet werden.
- Weitere Anwendungen finden sich im Bereich transparenter, pigmentierter oder matterter Beschichtungen für Kunststoffe und Metalle.

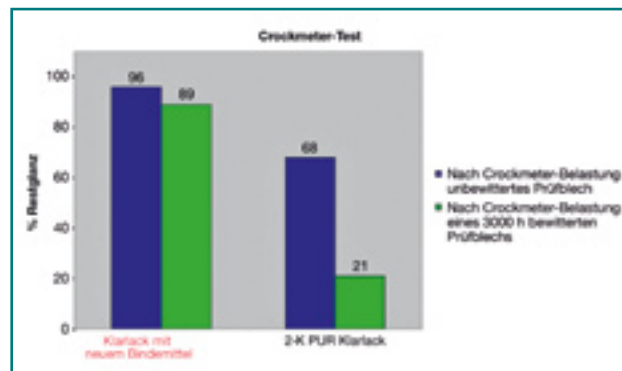
gewendet werden. Das Material kann der gewünschten Applikationsmethode über Viskositäts- und Lösungsmittelleinstellung beliebig angepasst werden.

Charakteristikum dieser neuen Technologie ist ein verbessertes Eigenschaftsprofil gegenüber kommerziellen Standard-2-K-PUR und nanopartikelmodifizierten Klarlacken. Die resultierenden Oberflächen weisen einen optisch brillanten Gesamteindruck (Appearance) auf und erzielen gegenüber derzeitigen Serienaufbauten in den für die Automobilindustrie üblichen Qualitätskennzahlen (Long/Short-Wave; N1-N3; DOI...) teilweise bessere Werte.

Kratzbeständigkeit auf höchstem Niveau

Um die mechanischen Eigenschaften zu beurteilen, wurde die Trockenkratzbeständigkeit mit Hilfe des Crockmeter-Tests ermittelt. Als abrasives Medium wurde ein Papier mit einer 9 µm Körnung verwendet und der Glanzverlust bei 20° Einfallwinkel nach 10 Doppelhüben als prozentualer

Abb. 4: Kratzbeständigkeit nach Crockmeterbelastung, Basislack: schwarz. Angabe als % Restglanz im Vergleich zum Ausgangsglanz



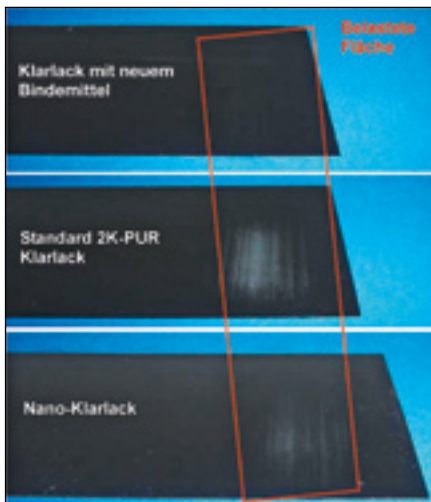


Abb. 5: Vergleich verschiedener Klarlackoberflächen nach 10 Doppelhüben „Hammer-Test“ (Auflagegewicht 1 kg)

Restganz gegenüber dem Ausgangsglanz bewertet (ohne zusätzliche Reflow-Temperatur). Zum Vergleich wurde jeweils ein unbewittertes und ein 3000 h im Xenon-Test bewittertes Prüfblech verwendet. Als Referenz wurde ein Standard 2-K-PUR getestet.

Die Ergebnisse der Crockmeter-Prüfung (Abb. 4) zeigen, dass der Lack mit dem neuen Bindemittel gegenüber dem Standard-PU-Material mit Werten um 96 % Restganz eine überragende Abriebbeständigkeit aufweist. Selbst die bewitterte Probe zeigt mit 89 % Restganz gegenüber dem 2-K-PU Material mit 21 % Restganz noch eine hervorragende Kratzbeständigkeit.

Als alternative Methode zur Demonstration der mechanischen Beständigkeit wurde der so genannte „Hammer-Test“ angewendet, bei dem Stahlwolle (0/0) als abrasives Medium mit einer Belastung über die Oberfläche geschleutert wird. Die Unterschiede in der Verkratzungsneigung verschiedener Klarlackoberflächen durch diesen Test sind in Abbildung 5 deutlich erkennbar.

► Tab. 1: Chemikalienbeständigkeit des neuen Klarlacks im Gradientenofen-Test

Prüfsubstanz	Erste sichtbare Veränderung bei °C „SiliXan“-Klarlack	Erste sichtbare Veränderung bei °C 2-K-PUR Klarlack
Schwefelsäure 1 %ig	49 °C	51 °C
Salzsäure 10 %ig	78 °C	48 °C
Natronlauge 5 %ig	55 °C	46 °C
VE-Wasser	>80 °C	60 °C
Künstliches Baumharz	>80 °C	41 °C
Pankreatin/VE-Wasser	46 °C	35 °C

► Tab. 2: Schwefelsäurebeständigkeit (36 %ig)

Erste optische Veränderung	Erste sichtbare Veränderung nach „SiliXan“-Klarlack	Erste sichtbare Veränderung nach 2-K-PUR Klarlack
Anquellung	16 °C	10 °C
Anätzung	38 °C	24 °C

Chemikalienbeständigkeit ohne Abstriche

Die im Automobilbereich übliche Methode zur Bewertung der Chemikalienbeständigkeit ist der Gradientenofen-Test. Bei diesem Test wird je ein Tropfen verschiedener Prüfsubstanzen im Abstand von je einem bzw. zwei Segmentbreiten aufgetragen und im Gradientenofen während 30 min belastet. (Einstellung des Gradienten auf 35 bis 80 °C, 1 °C pro Heizsegment). Ermittelt wird die Temperatur, bei der die erste sichtbare Veränderung auf der Oberfläche der Probe auftritt. Die Testergebnisse sind in dargestellt.

Die Schwefelsäure-Beständigkeit (36 %) wurde ebenfalls bewertet. Dazu wurde bei 65 °C während einer Dauer von 60 min im Abstand 2 min die Testflüssigkeit (Schwe-

felsäure p.A. c(H₂SO₄) = 36 %) auf dem Prüfblech appliziert (Tab 1) und anschließend bezüglich erster Anquellung bzw. Anätzung bewertet (Tab. 2).

Die Chemikalienprüfungen belegen eine hohe Beständigkeit gegenüber den üblichen Prüfsubstanzen für den Automobilserieneinsatz.

Die Bewitterungsbeständigkeit ist ein Muss

Um die Beständigkeit der neuen Bindemittel bei der Automobillackierung in der Außenanwendung zu untersuchen, wurden Prüfbleche im so genannten Xenon-Test (Prüfnorm JAE J 1960) bewittert. Zur Beurteilung wurden die Gesamtfarbveränderung (Δ E) nach dem CIE-LAB-Farbsystem (DIN 6174), der Glanzgrad bei 20° Ein-

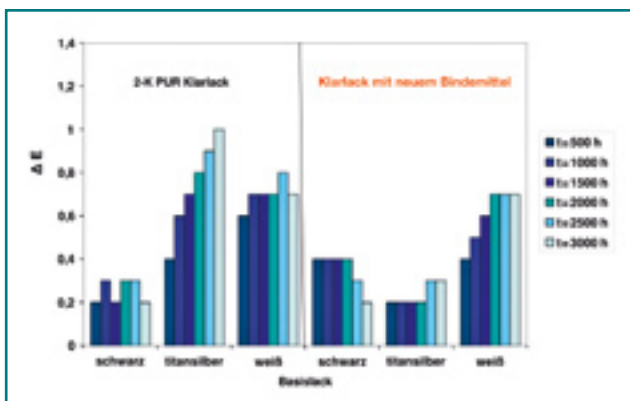


Abb. 6: Gesamtfarbänderung ΔE in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

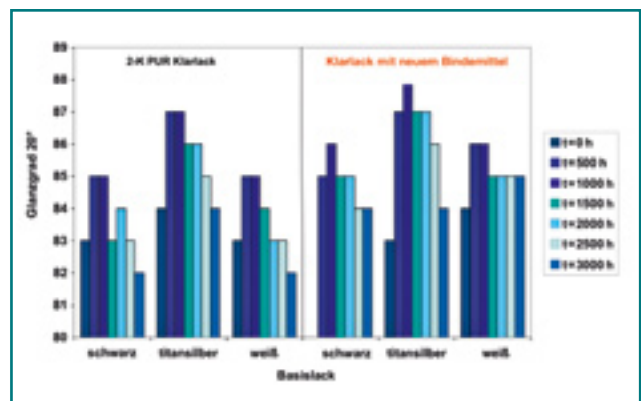


Abb. 7: Glanzgrad (20° Einfallswinkel) in Abhängigkeit von der Bewitterungszeit

fallswinkel und die Rissbildung vor und nach einer definierten Bewitterungszeit bestimmt. Die Prüfbleche tragen jeweils den neu entwickelten Klarlack und einen Standard 2-K-PUR-Klarlack im Automobilserienaufbau auf verschiedenen farbigen Basislacken. Abb. 6 zeigt die Gesamtfarbänderung ΔE , Abb. 7 den Glanzgrad und Abb. 5 die Kratzbeständigkeit nach Bewitterung in Abhängigkeit von der Prüfdauer im Xenon-Test.

Abb. 7 zeigt keine wesentliche Gesamtfarbänderung ($\Delta E < 1$) nach der Bewitterung auf den verschiedenen Basislacken. Auch der Glanzgrad (vgl. Abb. 8) liegt immer noch auf hohem Niveau mit einer Glanzgradänderung von < 10 Einheiten.

Neben der beschriebenen Gesamtfarb- und Glanzgradänderung zeigen sich keine weiteren optischen Veränderungen, wie Risse oder Blasen. Auch andere Extrem-Tests, wie die Dauerbestrahlung im US-Bundesstaat Florida oder mehr als 10.000 h Auslagerung in einem QUV-Test hat der Klarlack mit dem neuen Bindemittel bisher ohne Fehler überstanden.



Abb. 8: Schmutzanhaftung bei Prüfblechen mit Standard-2-K PUR Oberfläche (links) und der neuen Klarlackoberfläche (rechts),

Jenseits des Automobils

Auch bei der Beschichtung von Kunststoffen mit Klarlacken sorgt das neue Bindemittel für hochkratzfeste, transparente Oberflächen mit hervorragenden Eigenschaften. Für Polycarbonat wird derzeit ein Zweischichtaufbau getestet, bestehend

aus einer Primer-Schicht zur Haftvermittlung mit integriertem UV-Schutz und hartelastischen Eigenschaften und einer hochabrieb- und kratzfesten Topcoat-Schicht.

Die Beschichtung bietet einen optimalen Schutz gegen Bewitterung, Temperaturwechsel, Chemikalien sowie gegenüber mechanischer Belastung z.B. mit Stahlwolle oder Sand. Die Langzeit-Tests dauern an.

Das Anhaften von Schmutz, Insekten und Fremdstoffen auf den neuartigen Klarlackoberflächen kann über eine Materialmodifikation, die die Oberflächenenergie verringert, weitgehend vermieden werden. Abb. 8 zeigt ein solches „Easy to Clean“-modifiziertes Prüfmuster im Vergleich zu einem 2-K-PUR-Klarlack. Die Muster wurden auf der Kühlerfront eines Autos montiert und 30.000 km den dort üblichen Verschmutzungen ausgesetzt. Der neue Klarlack zeigt eine deutlich geringere Anschmutzung. ◀

► Literatur

- [1] Poth, U.: Autolacke formulieren: Chemie, Physik und Praxis; Vincentz Network, Hannover, 2007, ISBN 3-87870-335-X.
- [2] Sepsur, S.; Laryea, N.; Goedicke, S.; Groß, F.: Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen; Vincentz Network, Hannover, 2008, ISBN 3-87870-333-3.



• Dr. Nora Laryea

promovierte im Fach Chemie am Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Bereich strahlenhärtbarer Hartbeschichtungsmaterialien auf Nanokompositbasis. Seit 2000 ist sie bei Nano-X verantwortlich für die Entwicklung von kratzfesten Lackformulierungen, Bindemitteln und Imprägnierungen auf der Basis von anorganisch-organischen Hybridmaterialien und betreut die Qualitätssicherung des Unternehmens.



• Dr. Stefan Sepsur

promovierte im Fach Chemie am Institut für Neue Materialien in Saarbrücken im Bereich „Easy to Clean“ modifizierte Kratzfestbeschichtungen. Er war dort Abteilungsleiter im Bereich „Werkstoff- und Verfahrensentwicklung“ und betreute das Beschichtungszentrum NMO (Neue Materialien für die Oberflächen). Heute ist er Geschäftsführer und Hauptgesellschafter der 1999 gegründeten Nano-X GmbH.



• Carolin Thurn

ist seit Abschluss ihrer Ausbildung als Laborantin 2002 bei der Nano-X GmbH tätig. Ihr besonderes Arbeitsgebiet ist die Entwicklung von kratzfesten und hydrophilen Beschichtungsformulierungen für Kunststoff-, Glas und Metalloberflächen.



• Dipl.-Leb.Chem. Melanie Mönkemeyer

studierte Lebensmittelchemie an der TU Dresden. Seit Juni 2006 arbeitet sie bei der Nano-X GmbH im Bereich der Entwicklung von selbstreinigenden Oberflächen und Kratzfestbeschichtungen auf Polycarbonat. Seit Juni 2009 ist sie Doktorandin der Physikalischen Chemie an der Universität des Saarlandes.

**Und nun sind Sie gefragt:
Bewerten Sie diesen Beitrag für den
FARBE UND LACK Preis 2010
www.farbeundlack.de/bewertung**

•
**Ihre Anzeige
in der nächsten
Ausgabe?**

Wir beraten Sie gern:

Tel. +49 511 9910-240

Fax +49 511 9910-259

anzeigen@farbeundlack.de

Ystral PROZESSANLAGEN

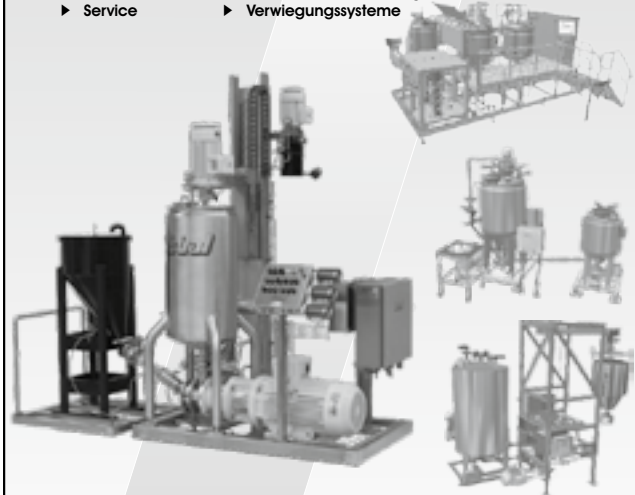
Verfahrenstechnik - Komponenten - Turnkey Solutions

Leistungen

- ▶ Beratung
- ▶ Planung
- ▶ Projektierung
- ▶ Produktion
- ▶ Inbetriebnahme
- ▶ Service

Komponenten

- ▶ Maschinenbau
- ▶ Behälter und Rohrleitungen
- ▶ Pulverhandling-Systeme
- ▶ Steuerungstechnik
- ▶ Sensorik, Meß- und Regeltechnik
- ▶ Verriegelungssysteme



www.ystral.de

ystral gmbh processtechnik+ maschinenbau
Weißelbrunner Straße 7 D-79282 Ballrechten-Dottingen
Tel. +49 (7634) 5603-0 Fax: +49 (7634) 5603 99
Email: ystral@ystral.de WEB: www.ystral.de

FARBE UND LACK EDITION



**Lehrbuch der
Lacktechnologie**
3. Auflage

Die bereits dritte Neuauflage dieses Buches beinhaltet den gesamten chemischen und verfahrenstechnischen Kenntnisstand, über den man heutzutage in der Lackindustrie verfügen sollte. Die hohe Aktualität in allen Fragen der Lackkomposition, Applikationsmethodik und Qualitätssicherung ermöglicht Auszubildenden und Fachleuten eine stetige Wissensanreicherung.

» **Lehrbuch der Lacktechnologie
3. Auflage**

Brock, Groteklaes, Mischke
2009, 444 Seiten, gebunden
129,- €, Bestell-Nr. 15398

Bestellung unter: shop.farbeundlack.de

Versandkostenfrei

Vincenz Network
Postfach 6247 · 30062 Hannover · Deutschland
Tel. +49 511 9910-033 · Fax +49 511 9910-029
bestellung@vincenz.net · www.farbeundlack.de/buecher

