Quelle: Kelly Headrick – stock.adobe.com

Dicker als Wasser

RHEOLOGIEADDITIVE// DIE MARKTVERSCHIEBUNG HIN ZU WASSERBASIERTEN BESCHICHTUNGSSYSTEMEN MACHT DIE EINSTELLUNG DES FLIESSVERHALTENS ZU EINER KERNAUFGABE. NICHT IN ALLEN BINDEMITTELSYSTEMEN KANN DIES BISLANG ZUFRIEDENSTELLEND ERREICHT WERDEN. NEUARTIGE FLÜSSIGE RHEOLOGIEADDITIVE AUF BASIS VON MODIFIZIERTEN POLYAMIDEN ERMÖGLICHEN ES DEM LACKHERSTELLER, UNTERSCHIEDLICHSTEN ANFORDERUNGEN GERECHT ZU WERDEN, DIE BISLANG NUR MIT LÖSEMITTELHALTIGEN SYSTEMEN ERFÜLLT WERDEN KONNTEN.

Kathrin Möllers, Dominika Bernert, Sylvia Bühne und René Nagelsdiek, Byk-Chemie

In nahezu allen Marktsegmenten ist der Trend zu wässrigen Beschichtungssystemen ungebrochen [1–3]. Hiervon sind zunehmend auch solche Märkte betroffen, in denen bislang lösemittelhaltige und lösemittelfreie Formulierungen dominierten. Der Einstellung des Fließverhaltens dieser Systeme kommt dabei eine Schlüsselfunktion zu, denn nur mit anwendungsgemäß eingestelltem rheologischem Profil lassen sich neue wasserbasierte Alternativen erfolgreich einsetzen. Generell stehen für wasserbasierte Systeme bereits eine Vielzahl von Rheologieadditiven zur Verfügung, allerdings leiden viele dieser bestehenden Lösungen unter erheblichen Nachteilen, wie einer erschwerten Einarbeitung, Verträglichkeitsstörungen, einer pH-Abhängigkeit des Verdickungsverhaltens oder der Notwendigkeit eines zeit- und kostenintensiven Aktivierungsprozesses. Die Einsatzmöglichkeiten verschiedener Gruppen von Rheologieadditiven unterscheiden sich auch durch den Zeitpunkt bzw. Prozessschritt, bei dem das Additiv der Formulierung vorzugsweise zugegeben werden kann. In *Tab. 1* ist dies für verschiedene Verdicker-Klassen aufgeführt.

Im Bereich lösemittelhaltiger Beschichtungssysteme sind flüssige polyamidbasierte Rheologieadditive bereits mehrere Jahre am Markt etabliert. Sie ermöglichen ein pseudoplastisches Fließverhalten bei gleichzeitig einfacher Handhabung, welche auch die Möglichkeit der Post-Additivierung mit sich bringt. (Flüssige Rheologieadditive auf Basis von Polyamiden sollten keinesfalls mit den sogenannten Diamiden verwechselt werden, welche seit langer Zeit als Verdicker in Form von Pulvern oder Pasten am Markt bekannt sind. Bei den polyamidbasierten Rheologieadditiven handelt es sich um homogene, dünnflüssige Lösungen von Polymerketten mit blockartigem Strukturaufbau.) Bislang sind in dieser Produktklasse flüssige Rheologieadditive für lösemittelhaltige, High Solid- und lösemittelfreie Systeme etabliert, jedoch nicht für wässrige Formulierungen.

Unlängst wurde eine neue Klasse flüssiger Additive auf der Basis einer Polyamid-Chemie entwickelt, die erfolgreich zur Rheologiesteuerung wässriger Systeme eingesetzt werden kann. Diese polymeren Rheologieadditive zeichnen sich durch einen strukturierten Aufbau des Moleküls aus (*Abb. 1*), wobei das Polyamid-Kettensegment sowohl eine Modifikation zur Einstellung der Verträglichkeit im wässrigen Beschichtungssystem als auch eine oder mehrere Gruppen zur Optimierung des rheologischen Wirkprofils aufweist. Durch eine Variation der entsprechenden Molekülbereiche kann das Additiv daher für bestimmte Aufgabenstellungen und Systeme modular angepasst werden. Im Folgenden werden einige Beispiele für entsprechende Anwendungsfelder aufgezeigt.

Viskositätssteuerung und mehr

Die neue Klasse von Rheologieadditiven ist in unterschiedlichsten Bindemittelsystemen einsetzbar. Ein Beispiel stellen wässrige Epoxidbeschichtungen dar, die in vielen Anwendungsfeldern zunehmend Bedeutung erlangen. Gerade im Bereich des Korrosionsschutzes hat der Druck in Richtung umweltfreundlicher Lösungen auf Wasserbasis unlängst zugenommen [4, 5]. In diesen Systemen spielen neben der generellen Viskositätseinstellung der Formulierung ein ausreichender Anti-Absetzeffekt für enthaltene Partikel (z.B. Pigmente, Füllstoffe) in der Epoxidkomponente sowie ein entsprechendes Standvermögen des Endsystems eine wichtige Rolle.

Eine grundsätzliche Verdickung wässriger Epoxidsysteme kann mit unterschiedlichen Klassen von Rheologieadditiven erreicht werden, so z.B. Assoziativverdickern, Acrylatverdickern, Cellulosen oder auch Schichtsilikaten (Hydroclays). Einige dieser Additive erreichen bei der Einarbeitung nicht das gewünschte Fließverhalten oder bieten keine ausreichende Lagerstablilität in der Epoxidkomponente. Von denjeni-

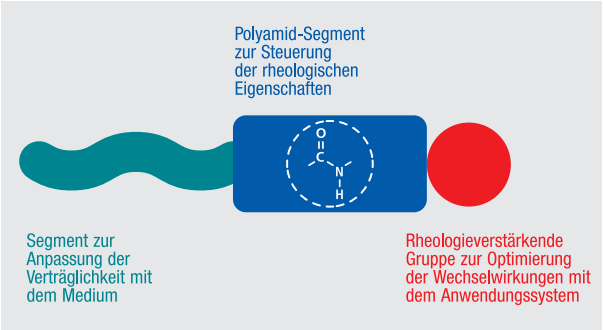

Abb. 1 // Genereller Strukturaufbau der neuen Klasse von Rheologieadditiven.

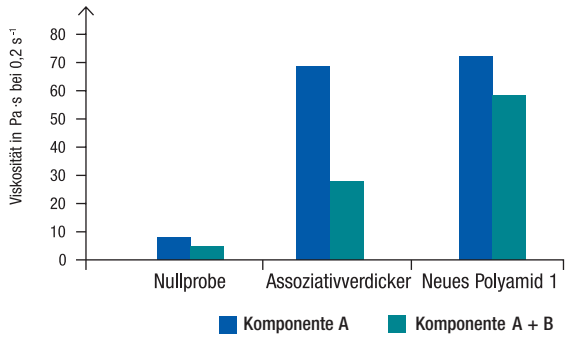

Abb. 2 // Viskosität einer wässrigen 2K-Epoxidformulierung, jeweils vor und nach Zugabe des Härters zur Formulierung.

Ergebnisse auf einen Blick

- In einer neuen Klasse von Rheologieadditiven wurde die für lösemittelhaltige Systeme bekannte Polyamid-Technologie für den Einsatz in wässrigen Systemen angepasst und optimiert.
- Die neuen Additive sind flüssig, leicht handhabbar, benötigen keine Temperaturaktivierung und keinen Umweg über die Herstellung von Pregels.
- In einer Vielzahl von wässrigen Bindemittelsystemen zeigen sie gute Ergebnisse.
- In wasserbasierten Epoxid-Formulierungen zeichnen sie sich insbesondere durch eine gute Toleranz gegenüber den Härtern aus, d.h. es kommt zu keinem Viskositätseinbruch.
- Die Additive erhöhen nicht nur die Viskosität, sondern steuern auch die viskoelastischen Eigenschaften der Lackformulierung und können daher z.B. auch zur Verbesserung der Effektpigmentorientierung herangezogen werden.

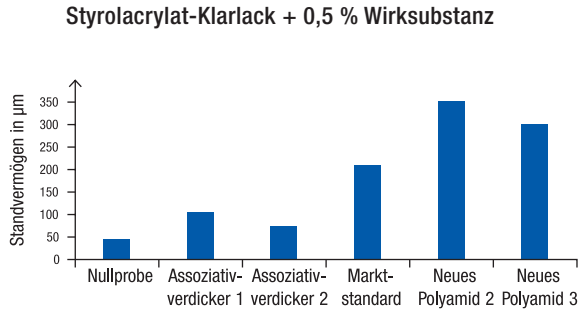

Abb. 3 // Ablaufbeständigkeit eines Styrolacrylat-Klarlackes bei Einsatz verschiedener Rheologieadditive.

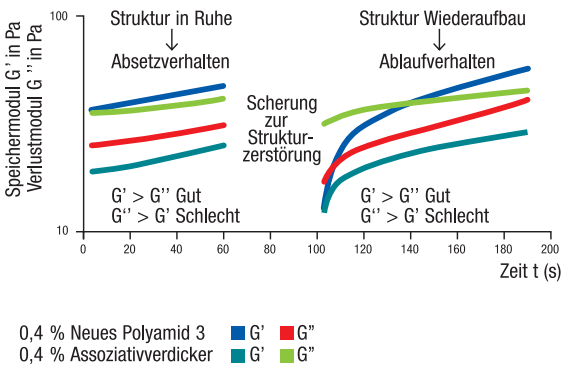

Abb. 4 // Oszillationsmessung (3 ITT) zur Bewertung der Anti-Absetz- und Anti-Ablaufeigenschaften.

Abb. 5 // Anti-Absetzverhalten eines wasserbasierten 2K-Polyurethan-Aluminium-Basislacks ohne (links) und mit (rechts) polyamidbasiertem Additiv (Aluminium-Pigment: Eckart Hydrolan IL 2154).

gen, die die genannten Nachteile nicht zeigen, verlieren viele bei Zugabe des Härters ihre Wirksamkeit. Diese ausgeprägte Empfindlichkeit lässt sich auf Wechselwirkungen des Verdickers mit der Härterkomponente selbst oder darin enthaltenen Formulierungsbestandteilen (z.B. Tensiden) zurückführen.

Vertreter der neuen Gruppe von flüssigen Polyamid-Rheologieadditiven zeichnen sich durch eine starke Scherverdünnung und eine ausgesprochene Toleranz gegenüber Epoxid-Härtern aus: Wie in *Abb. 2* zu erkennen ist, fällt die Viskosität im Falle der Verwendung eines Assoziativverdickers bei der Härterzugabe deutlich ab, während im Falle der Verwendung des neuen polyamidbasierten Rheologieadditivs die Viskosität bei Härterzugabe deutlich geringer beeinflusst wird. Somit könnte der Assoziativverdicker zwar als Anti-Absetzadditiv eingesetzt werden, nicht jedoch zur Erzielung eines ausreichenden Standvermögens der Beschichtung bei der Applikation. Das Polyamid-Additiv hingegen kann beide Anforderungen erfüllen und stellt somit eine umfassende Lösung für das System dar.

Da das Erzielen hoher Schichtdicken gerade im Bereich der Korrosionsschutzbeschichtungen eine wichtige Rolle spielt, bieten sich die neuartigen polyamidbasierten Rheologieadditive für solche Einsatzzwecke besonders an. Zur Erzielung hoher Schichtdicken spielen neben dem eigentlichen Viskositätswert auch die Art des Fließverhaltens und das viskoelastische Verhalten eine Rolle. Eine schnelle Strukturerholung und hohe elastische Anteile wirken sich hierbei positiv auf das Standvermögen der applizierten Beschichtung aus. Assoziativverdicker bewirken in erster Linie viskoses Fließverhalten, während die neuartigen polyamidbasierten Rheologieadditive die elastischen Eigenschaften der Formulierung erhöhen. Dementsprechend ist in *Abb. 3* die gegenüber Assoziativverdickern deutlich verbesserte Ablaufbeständigkeit zu erkennen, hier am Beispiel eines Styrolacrylat-Klarlacks.

Anti-Absetz- und Anti-Ablaufverhalten

Der Einfluss des Rheologieadditivs auf das viskoelastische Verhalten eines wässrigen Lacks ist messtechnisch auch mittels Oszillationsmessung zu erkennen. Um die Eigenschaften sowohl bezüglich des Anti-Absetzverhaltens als auch des Anti-Ablaufverhaltens zu beurteilen, kann ein sogenannter Three-Interval-Time-Test (3 ITT) durchgeführt werden. Hierbei wird im ersten Intervall mittels Oszillation zunächst die Struktur in Ruhe bewertet, dann wird die Struktur durch ein Scherintervall zerstört und anschließend die Strukturerholung im dritten Intervall wieder mittels Oszillationsmessung bewertet (*Abb. 4*). Das wässrige Epoxidsystem zeigt in Gegenwart eines marktüblichen Assoziativverdickers in beiden Oszillationsintervallen einen im Vergleich zum Speichermodul (G') größeren Verlustmodul (G"). Im Gegensatz dazu weist das System in Gegenwart des neuartigen Polyamid-Additivs 3 in beiden Oszillationsintervallen einen Speichermodul (G') auf, der höher als der Verlustmodul (G") ist. Die elastischen Eigenschaften überwiegen also – und dies bei einer im Vergleich zum Assoziativverdicker ähnlichen Gesamtviskosität. Sowohl die dominierenden elastischen Anteile in der unzerstörten Struktur (in Ruhe) als auch die schnell eintretende Dominanz der elastischen Anteile in der Strukturerholungsphase zeigen, dass mit den neuartigen polyamidbasierten Rheologieadditiven hervorragende Anti-Absetz- und Anti-Ablaufeigenschaften erzielt werden können.

Anti-Absetzverhalten und Effektpigmentorientierung

Aufgrund der modularen Struktur der neuartigen polyamidbasierten Rheologieadditive können Anpassungen auch zur Optimierung mit spezifischen Formulierungskomponenten vorgenommen werden. Es ist daher auch möglich, die Produkte über Epoxidbeschichtungen hinaus in einer Vielzahl anderer Systeme, wie z.B. 2K-Polyurethan-Sys-

Tab. 1 // Vergleich der Einsatzmöglichkeiten ausgewählter Verdicker-Klassen.

Einarbeitung … →	In das Mahlgut	Nach der Anreibung	Post-Additivierung
Assoziativverdicker (z. B. HEUR)	✓	✓	✓
Acrylatverdicker (ASE, HASE)	✓	✓	o
Schichtsilikate	✓	nur als Pre-Gel	– (1)
Harnstoffurethane	o	✓	✓
konventionelle Amidpasten	✓	✓	– (1)
neue flüssige Polyamid-Additive	– (2)	✓	✓

✓ : Einsatz empfohlen
o: Einsatz mit Einschränkungen möglich
–: Einsatz nicht empfohlen
(1): Aufgrund der erforderlichen Vorverdünnung besteht ein erheblicher Einfluss auf die Gesamtzusammensetzung des Systems.
(2): Bei Einarbeitung in das Mahlgut besteht das Risiko einer vorzeitigen Adsorption auf Partikeloberflächen (z. B. in pigmentierten Systemen), wodurch die rheologische Wirksamkeit deutlich verschlechtert werden kann.

temen, einzusetzen. Durch ihre viskoelastischen Eigenschaften zeigt die neue Klasse von Rheologieadditiven auch Anwendungspotenzial im Bereich der Pigmentorientierung. Ein Beispiel hierfür stellen Aluminiumbasecoats dar: Bei diesen wird von einem guten Rheologieadditiv erwartet, dass es nicht nur einen effektiven Anti-Absetzeffekt ermöglicht, sondern auch eine optimale Effektpigmentorientierung bei der Applikation (optimales Flop-Verhalten). Die Relevanz der viskoelastischen Eigenschaften, d.h. der viskosen und elastischen Anteile für die Effektpigmentorientierung von wässrigen Basecoatformulierungen, wurde in der Vergangenheit bereits dargelegt [6].
Abb. 5 zeigt das deutlich verbesserte Anti-Absetzverhalten von Aluminium-Effektpigmenten, welches in Gegenwart der neuen Additivklasse in einem wässrigen 2K-Polyurethan-System erzielt wurde. In *Abb. 6* wird für dasselbe Lacksystem das Applikationsergebnis hinsichtlich der Effektpigmentorientierung (Flop) veranschaulicht. Der erreichbare Flop-Effekt wurde im Vergleich zu marktüblichen Acrylatverdickern durch Einsatz der neuen Polyamid-Rheologieadditive deutlich gesteigert; durch kombinierten Einsatz mit einem synthetischen Schichtsilikat konnte dieser Effekt zusätzlich optimiert werden.

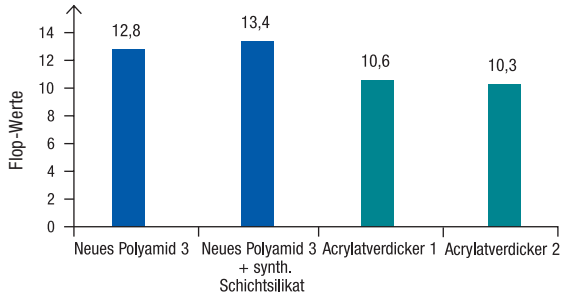

Abb. 6 // Flop-Werte im 2K-Polyurethan-System bei pneumatischer Spritzapplikation.

Fazit

Eine neue Klasse von flüssigen polyamidbasierten Lackadditiven zur Steuerung des rheologischen Verhaltens wässriger Systeme steht nun zur Verfügung. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verdickern benötigen diese Polyamide keine Temperaturaktivierung, sind als dünnflüssige Lösung einfach handhabbar und benötigen keine aufwendige Herstellung eines Pregels. Die molekulare Struktur dieser Additivklasse kann für den jeweiligen Einsatzzweck angepasst werden. Eine kommerzielle Lösung steht bereits zur Verfügung; sie kann in wasserbasierten Epoxidlacken, aber auch in weiteren Bindemitteltypen erfolgreich zur Steuerung des Fließverhaltens eingesetzt werden.

Danksagung

Wir danken Alina Beschmann, Silke Gaul, Berthold Jacobs und Sabrina Stopka für ihre tatkräftige Mitarbeit bei der Entwicklung dieser neuen Additivklasse.

Literatur

[1] Gagro, D.: Sprudelndes Wachstum. Farbe und Lack 07/2017, S. 24
[2] Marktstudie Farben und Lacke in Europa: Wasserbasierte Produkte gewinnen Anteile, Farbe und Lack-Meldung vom 14.11.2018
[3] Bhattacharya, A.: Asien-Pazifik sorgt für Wachstum. Farbe und Lack 07/2018, S. 16
[4] Report on the Introduction of Waterborne Paints to the Container Industry, Revision 6 / May 2018, published by the Container Owner Association's New Materials Committee; verfügbar unter: https://www.containerownersassociation.org/wp-content/uploads/2018/03/2018-COA-Waterbased-Paint-Report.pdf
[5] Thomas, A.: The versatility of ambient curing waterborne epoxy resin systems. Journal of Surface Coatings Australia 53(1), 2016, S. 12
[6] Bühne, S., Woocker, A., Linzmeier, A.: Orientierung von Effektpigmenten. Farbe und Lack 11/2008, S. 34

Mehr zum Thema!

KATHRIN MÖLLERS
studierte nach der Ausbildung zur Lacklaborantin an der Hochschule Niederrhein Lackingenieurwesen. Im Jahr 2014 trat sie der Byk-Chemie bei, wo sie seit 2016 Laborleiterin im technischen Service Marine & Protective ist. Hier beschäftigt sie sich mit verschiedenen Themen rund um den Korrosionsschutz.

DR. RENÉ NAGELSDIEK

studierte Chemie an der RWTH Aachen und promovierte am dortigen Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie. Von 2005 an bekleidete er bei Byk-Chemie unterschiedliche Funktionen im Bereich Forschung und Entwicklung. Seit 2014 leitet er die weltweiten F&E-Gruppen für organische Rheologieadditive. Die gezielte Steuerung des Fließverhaltens von wässrigen und nichtwässrigen Formulierungen mit Hilfe von synthetischen Polymeren gehört hierbei zu seinen Kernthemen.

DR. DOMINIKA BERNERT

studierte Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Nach der Promotion am dortigen Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie begann sie ihre berufliche Laufbahn im Jahr 2011 bei Byk-Chemie im Bereich Forschung und Entwicklung. Seit 2015 ist sie für die Entwicklungsgruppe Rheologie verantwortlich, die sich auch auf Neuentwicklungen von polymeren Additiven für den Bereich wässriger Lackzubereitungen fokussiert.

SYLVIA BÜHNE

studierte an der Fachhochschule Krefeld Chemieingenieurwesen/ Lacktechnik und ist seit 1991 für Byk-Chemie tätig. Seitdem ist sie in verschiedenen Bereichen – wie Forschung und Produktgruppenmanagement – als Laborleiterin tätig gewesen. Seit 2014 leitet sie das anwendungstechnische Labor der Technologiegruppe Rheologie & Tone. Dabei beschäftigt sie sich schwerpunktmäßig mit der Neuentwicklung von Rheologieadditiven.

KATHRIN MÖLLERS
Byk-Chemie

Flexibel handhabbar

INTERVIEW // DIE NEUEN RHEOLOGIEADDITIVE KÖNNEN IM AUFLACKGUT, ABER AUCH NACHTRÄGLICH ZUR VISKOSITÄTSEINSTELLUNG EINGESETZT WERDEN.

Welche Schichtdicken empfehlen Sie bei Verwendung der neuen Rheologieadditive in Korrosionsschutzlacken für ein optimales Ergebnis?
Grundsätzlich entscheidet die Endanwendung über die optimale Schichtdicke. Im Bereich der Korrosionsschutzlacke sind klassischerweise hohe Schichtdicken erforderlich, um einen guten Korrosionsschutz zu erzielen. Mit der neuen Additivtechnologie können problemlos mehr als 500 µm in einem Arbeitsgang erzielt werden.

Wie gut sind die neuen polyamidbasierten Rheologieadditive in bestehende Systeme integrierbar?
Sie können im Auflackgut, aber auch nachträglich zur Viskositätseinstellung in wässrigen Systemen eingesetzt werden und sind somit sehr flexibel handhabbar. Voraussetzung ist, dass das System einen Colöser enthält. Besonders wird hier der Einsatz von Alkoholen empfohlen.

Wie sehen Ihre nächsten Schritte aus?
Besonders wässrige EP-Systeme sind vielfältig in ihrem Aufbau und Verhalten und unterscheiden sich in ihren Anforderungen. Es soll in Zukunft sichergestellt werden, für diese Systemvielzahl optimierte Lösungen anbieten zu können.

// Kontakt: kathrin.moellers@altana.com
Das Interview führte Silke Karl.

FARBE UND LACK PREIS Kandidat 2020