

Verfasser: Hubert Oggermüller
Susanne Reiter

Freigabe: September 2008



VM / Dr. Alexander Risch

**Neuburger Kieselerde –
Funktioneller Füllstoff für
weiße, lösemittelhaltige
Straßenmarkierungsfarben**

Index

1. Einleitung
2. Experimentelles
 - 2.1. Basisrezeptur
 - 2.2. Verwendete Füllstoffe und deren Kennwerte
3. Rezepturvariationen
4. Prüfmethode und Ergebnisse
 - 4.1. Farbwerte
 - 4.2. Kontrastverhältnis und Deckvermögen
 - 4.3. Trockenzeit
 - 4.4. Abriebfestigkeit
5. Zusammenfassung und Ausblick

1 Einleitung



In dem vorliegenden Bericht wird die Neuburger Kieselerde in einer weißen, lösemittelhaltigen Straßenmarkierungsfarbe geprüft. In der Richtformulierung waren als Füllstoffe Calciumcarbonat und Talkum enthalten und wurden im folgenden durch Sillitin Z 89 und Sillitin V 88, die hellsten Typen der Neuburger Kieselerde ersetzt. Ziel der Untersuchung war es, durch Austausch der Füllstoffe das Eigenschaftsprofil der Straßenmarkierungsfarbe zu verbessern.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

Die in *Abb. 1* dargestellte Richtrezeptur von der Firma DIC Performance Resins (ehemals Reichhold) diene als Grundlage für die Untersuchung. Farblich hervorgehoben sind die variierten Rohstoffe. Das grobe Calciumcarbonat (d_{50} 15 μm) bleibt in der Rezeptur enthalten und wird nicht verändert.

Bei den verschiedenen Füllstoffvariationen wurde der Lösemittelanteil konstant gehalten. Die Auslaufzeiten im DIN 6 Becher betragen 20 ± 5 s.



	Funktion	Referenz
Burnock AC 4010 (60%ig in Butylacetat)	Styrolacrylatbindemittel	200,0
Shellsol A	Lösemittel	59,6
Luvogel 4	Verdicker	7,3
Anti Terra U	Netz- / Dispergiermittel	5,8
Sojalecithin	Netz- / Dispergiermittel	2,7
Talkum 6 μm	Füllstoff	22,7
Titandioxid	Pigment	90,9
Calciumcarbonat 5 μm (NCC fein)	Füllstoff	181,8
Calciumcarbonat 15 μm (NCC grob)	Füllstoff	277,3
Aerosil 200	Rheologieadditiv	3,6
Isopropanol	Lösemittel	18,2
Aceton	Lösemittel	21,0
Heptan	Lösemittel	68,0
Summe (Gewichtsteile)		958,9

Rezeptur

HOFFMANN MINERAL

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

- FARBWERTE
- DECKVERMÖGEN
- TROCKENZEIT
- ABRIEBFESTIGKEIT

ZUSAMMENFASSUNG

Abb. 1

2.2 Verwendete Füllstoffe und deren Kennwerte

Die Neuburger Kieselerde, die nahe Neuburg an der Donau abgebaut wird, ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer, kryptokristalliner und amorpher Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist durch natürliche Entstehung eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten, kryptokristallinen Primärpartikeln, die mit amorpher Kieselsäure opalartig überzogen sind. In Abb. 2 dargestellt sind die Füllstoffkennwerte. Die beiden Kieselerdetypen unterscheiden sich in der Korngröße, wobei Sillitin Z 89 etwas feiner ist. Das NCC steht für natürliches Calciumcarbonat, welches eine geringere Ölzahl und eine kleinere spezifische Oberfläche als Sillitin besitzt. Die Kennwerte von Sillitin und von Talkum sind sehr ähnlich, wobei das Talkum die höhere Korngröße hat.

		HOFFMANN MINERAL		
Füllstoffkennwerte				
	Korngröße d₅₀ / d₉₇ [µm]	Ölzahl [g/100g]	spezifische Oberfläche BET [m²/g]	Dichte [g/cm³]
Talkum	6,4 / 29	59	11,6	2,8
NCC fein	5,7 / 24	23	2,2	2,7
NCC grob	13,7 / 70	20	1,1	2,7
Sillitin V 88	3,6 / 17	45	8,3	2,6
Sillitin Z 89	2,0 / 8	55	10,5	2,6

Abb. 2

Die Farbkennwerte wurden mit einem Farbmessgerät mit Meßgeometrie d/8° und Lichtart D 65 bestimmt. Sillitin und das Talkum besitzen vergleichbare Helligkeiten, nur der leichte Gelbstich des Sillitins wird durch den erhöhten b* Wert ersichtlich. Typisch für diese Rohstoffgruppe, zeichnen sich die Calciumcarbonate durch besonders hohe Helligkeitswerte aus (Abb. 3).

	Farbe					
	X	Y	Z	L*	a*	b*
Talkum	81	85	92	94	0,20	0,08
NCC fein	86	91	97	97	0,13	0,71
NCC grob	88	93	97	97	0,10	1,80
Sillitin V 88	81	85	87	94	0,10	3,20
Sillitin Z 89	81	85	86	94	0,10	4,10

Abb. 3

3. Rezepturvariationen

In Abb.4 sind die Rezepturvariationen dargestellt. Ausgehend von der Referenzrezeptur wurden

- im ersten Block (1/1 NCC) die 181,8 Teile des feinen Calciumcarbonats volumengleich durch Neuburger Kieselerde (NKE) ersetzt.
- im zweiten Block (1/2 NCC und 1/1 T) die Hälfte, also 90,9 Teile des feinen Calciumcarbonats und 22,7 Teile des Talkums durch Neuburger Kieselerde ersetzt.
- im dritten Block (1/1 NCC preisgleich) die 181,8 Teile des feinen Calciumcarbonats, preisgleich ersetzt, d.h. ein Teil des Titandioxids wurde aus der Rezeptur herausgenommen, damit der Ersatz des billigeren Calciumcarbonats durch den Einsatz der hochwertigeren Neuburger Kieselerde kompensiert wird.

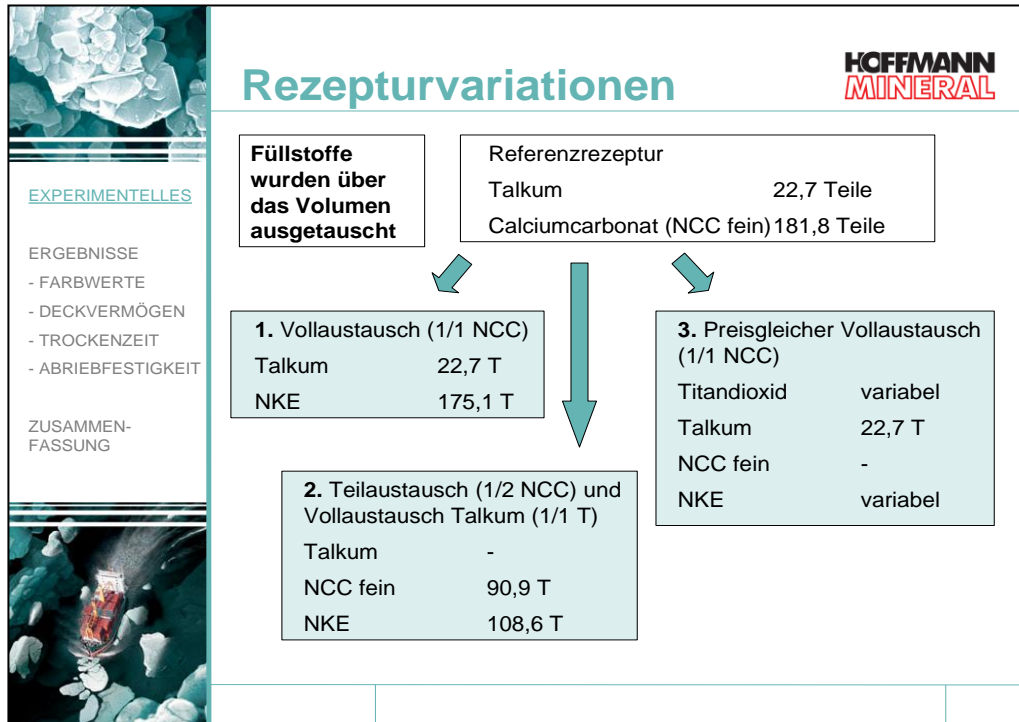


Abb.4

Somit ergeben sich folgende Pigment / Füllstoff -Varianten, wie in Abb. 5 dargestellt.

Rezepturvariationen **HOFFMANN
MINERAL**

Übersicht

	Referenz	1/1 NCC	1/2 NCC und 1/1 T	1/1 NCC preisgleich
Talkum	22,7	22,7	-	22,7
Titandioxid	90,9	90,9	90,9	72,0 (bei V 88) 70,0 (bei Z 89)
NCC fein	181,8	-	90,9	-
NKE Sillitin V 88	-	175,1	108,6	187,1
NKE Sillitin Z 89	-	175,1	108,6	188,3

EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
- FARBWERTE
- DECKVERMÖGEN
- TROCKENZEIT
- ABRIEBFESTIGKEIT
ZUSAMMENFASSUNG

Abb. 5

4. Prüfmethode und Ergebnisse

4.1 Farbwerte

Für die Farbmessung wurden die Rezepturen mit einem Filmziehergerät und einem Raket auf Kontrastkartons aufgezogen. Die Schichtdicke nass betrug ca. 600 µm (entspricht ca. 250 µm trocken). Die Filme trockneten 24 Stunden bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte, dann wurde die Farbe der Beschichtung mit einem Farbmessgerät mit 45°/0° Geometrie und Lichtart D 65 ermittelt.

In *Abb. 6* sind die Farbwerte aufgetragen. Die Helligkeiten der mit Neuburger Kieselerde gefüllten Rezepturen sind tendenziell etwas niedriger, die b* Werte etwas erhöht.

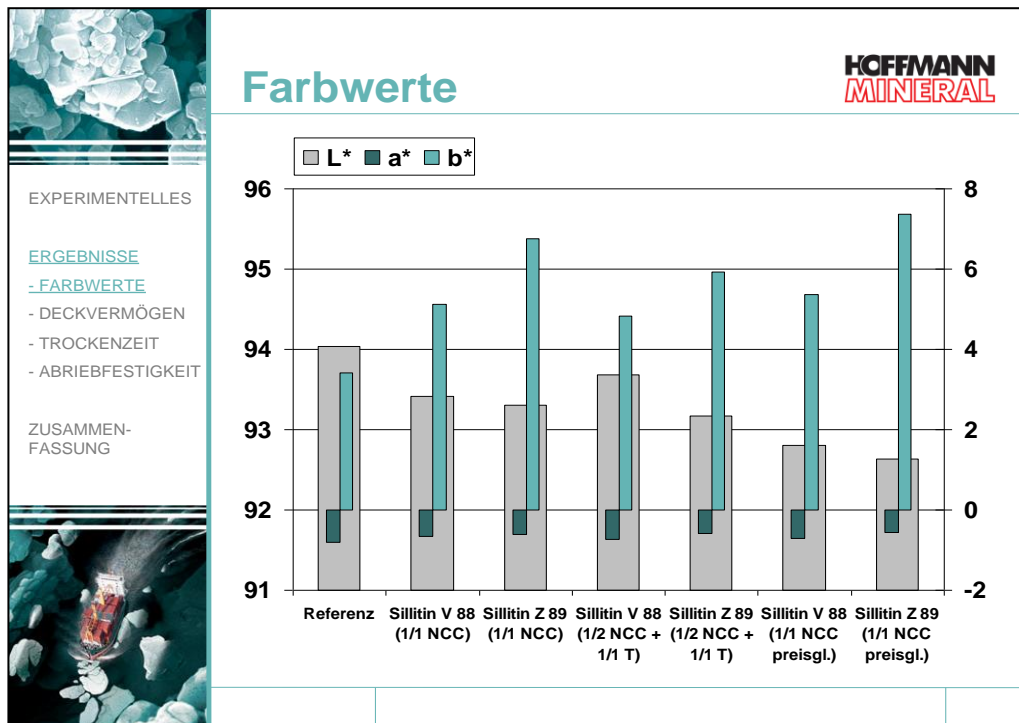


Abb. 6

Aus den ermittelten X, Y und Z Werten lassen sich die Normfarbwertanteile x und y berechnen. Die Norm DIN EN 1436 schreibt durch je vier Koordinaten von x und y einen Farbraum für weiße Straßenmarkierungsfarben vor. Alle Varianten liegen innerhalb dieses Farbraumes, wobei Sillitin V 88 der Referenz näher ist als Z 89. Die Normfarbwertanteile des preisgleichen Vollaustauschs (1/1 NCC preisgl.) liegen trotz stark reduziertem Titandioxidanteil sehr nahe dem Vollaustausch (1/1 NCC) mit der höheren Titandioxid Dosierung (Abb. 7).

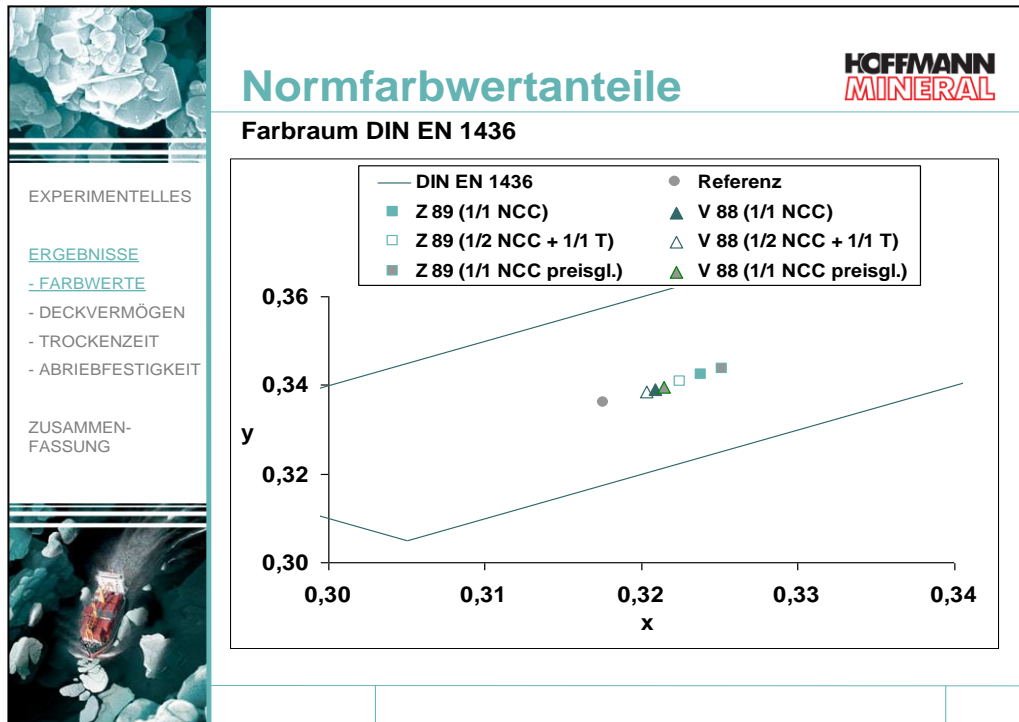


Abb. 7

4.2 Kontrastverhältnis und Deckvermögen

Auf schwarz/weißen Kontrastkartons wurden mit Hilfe eines Filmziehergeräts mit einem Rakel verschiedene Nassschichtdicken gezogen. Nach einer Trockenzeit von 48 Stunden bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte wurden die resultierenden Trockenschichtdicken ermittelt und jeweils der Farbwert Y über dem schwarzen und weißen Untergrund gemessen. Dieser Quotient aus Y schwarz zu Y weiß, multipliziert mit 100 ist das Kontrastverhältnis in %. Bei einem Kontrastverhältnis von größer als 98 % wird die Straßenmarkierungsfarbe als deckend bezeichnet.

In Abb. 8 ist das Deckvermögen als Kontrastverhältnis bei ca. 250 µm Nassschichtdicke angegeben. Beide Sillitin Typen haben beim Vollaustausch von Calciumcarbonat ein besseres Deckvermögen als die Referenz. Beim Vollaustausch Talkum und Halbaustausch Calciumcarbonat wird keine Verbesserung erreicht. Obwohl die Referenz mit Calciumcarbonat ca. 20 % mehr Titandioxid enthält als die Sillitin Rezepturen (1/1 NCC preisgl.), ist das Deckvermögen mit Sillitin beim preisgleichen Vollaustausch mindestens als vergleichbar zur Referenz zu bezeichnen.

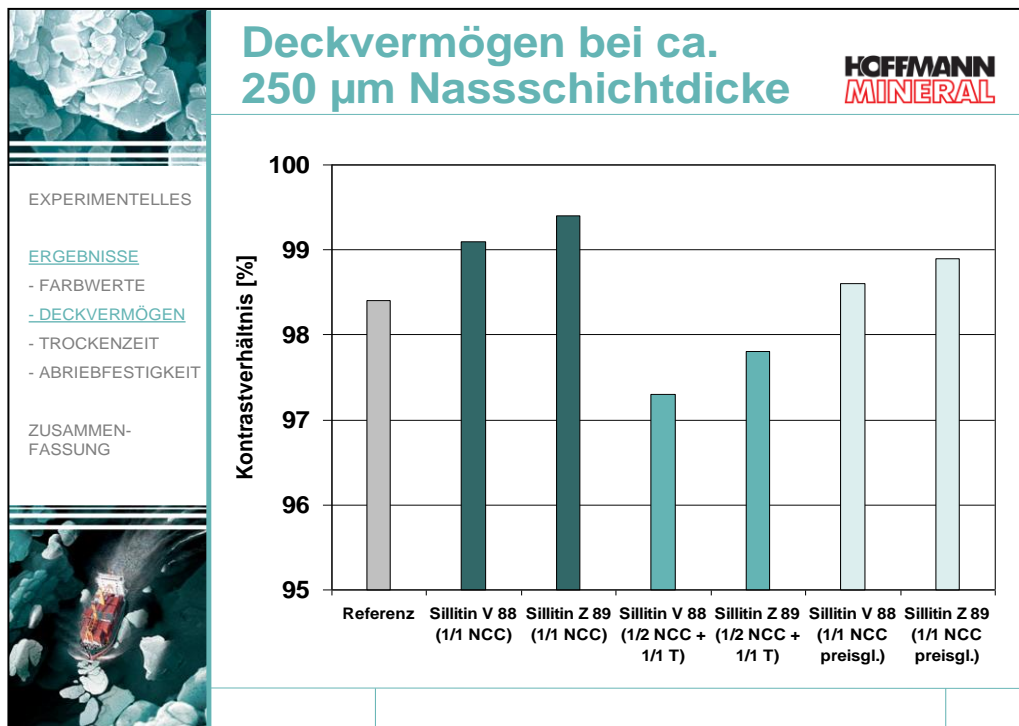


Abb. 8

In Abb. 9 ist die erforderliche Trockenschichtdicke, bei der das Kontrastverhältnis genau 98 % beträgt, dargestellt. Wird nur die Hälfte Calciumcarbonat und der volle Anteil Talkum durch Sillitin ersetzt, so liegt die Trockenschichtdicke vergleichbar der Referenz bei ca. 130 µm. Ersetzt man das Calciumcarbonat ganz, so kann man die Trockenschichtdicke stark reduzieren (bis zu 15 % beim preisgleichen Vollaustausch von Calciumcarbonat durch Sillitin Z 89). Dies trifft sogar trotz reduziertem Titandioxidanteil zu und bestätigt das bessere Deckvermögen der mit Sillitin gefüllten Rezepturen.

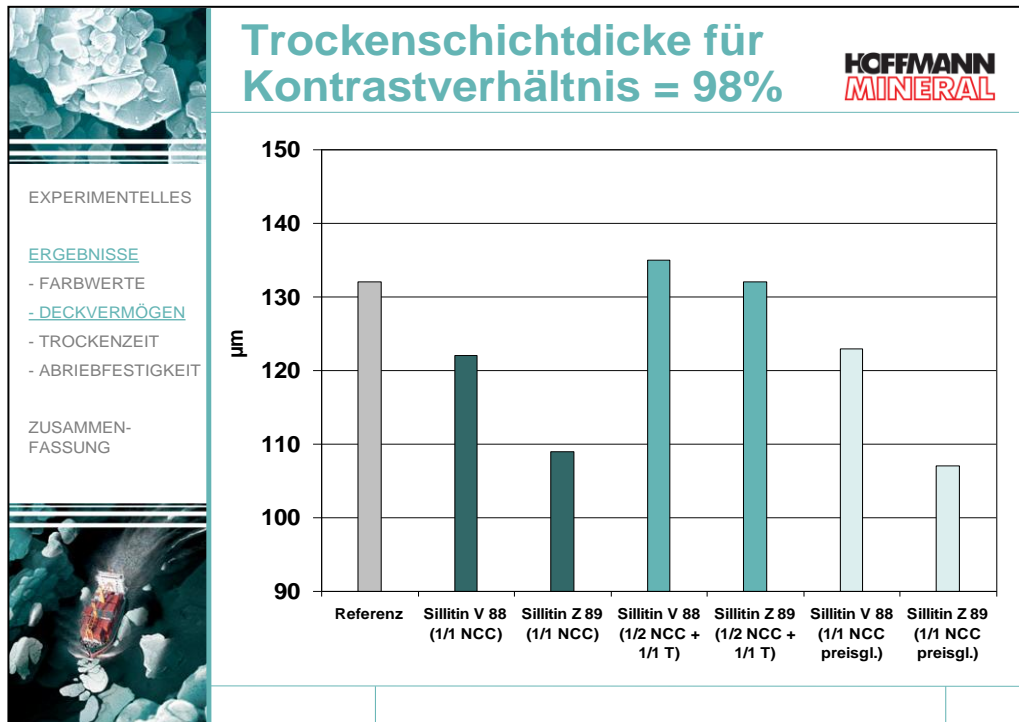


Abb. 9

4.3 Trockenzeit (in Anlehnung an DIN 53150, Trockengrad 4)

Ein Probeblech wurde mit 600 µm Nassschichtdicke beschichtet. Nach bestimmten Zeitabständen legt man eine Papierscheibe (Ø 26 mm, aus Schreibmaschinenpapier mit 60 - 80 g/m²) auf die Beschichtung und belastet diese für 60 s mit einer Gummischeibe und einem 2 kg Gewicht. Danach wird die Gummischeibe und das Gewicht abgenommen. Das Blech wird senkrecht auf eine Holzplatte fallen gelassen. Fällt das Papier ab, so ist der Trockengrad 4 in Anlehnung an DIN 53150 erreicht.

In *Abb. 10* ist die Trockenzeit in Minuten bis zum Erreichen von Trockengrad 4 angegeben. Beide Sillitin-Typen haben eine deutlich geringere Trockenzeit als die Referenz. Beim Vollaustausch von Calciumcarbonat durch Sillitin wird die Trockenzeit fast um eine halbe Stunde verkürzt. Somit kann die Straße nach den Markierungsarbeiten wegen der deutlich kürzeren Trockenzeit wieder schneller für den Verkehr frei gegeben werden.

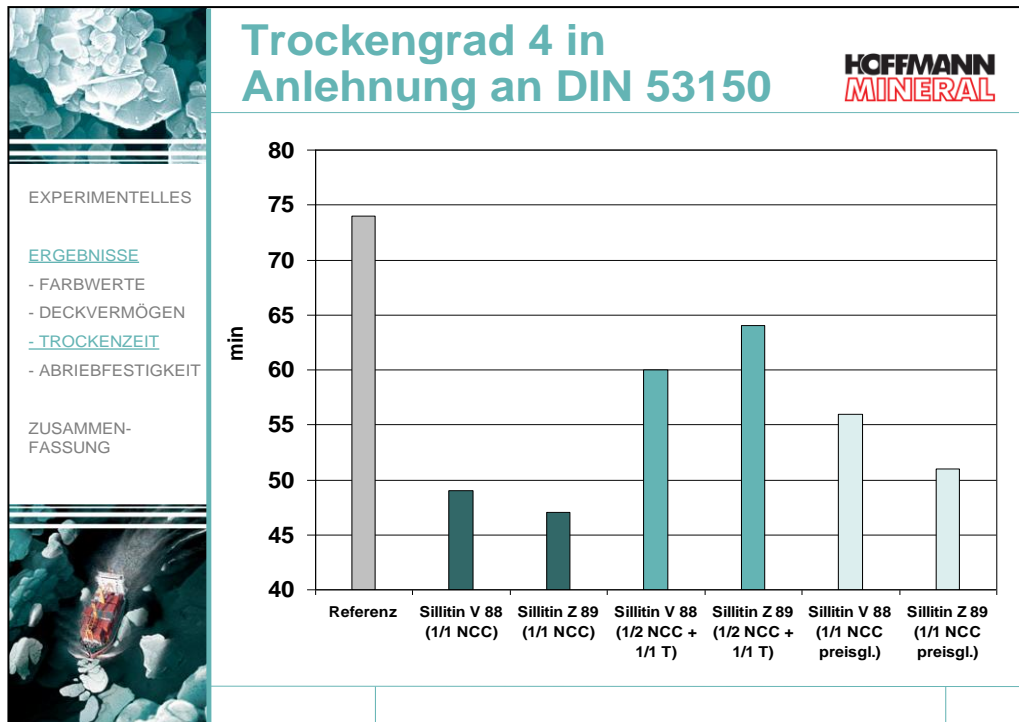


Abb. 10

4.4 Abriebfestigkeit

Für die Abriebprüfung wurden Taber Bleche beschichtet und 7 Tage bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte getrocknet.

Den Abrieb ermittelte man durch Messung des Gewichtsverlustes nach jeweils 500 Umdrehungen mit CS 17 Reibrädern, wobei die Reibräder nach diesen 500 Umdrehungen immer mit S11 (Schleifpapierscheiben) gesäubert wurden. In der Graphik (Abb. 11) angegeben ist der durchschnittliche Abrieb nach 1000 Umdrehungen in mg, bei einer Belastung der Räder mit 1 kg.

Durch den Einsatz von Sillitin wird der Abrieb verringert. Ersetzt man nicht nur das Calciumcarbonat, sondern auch das Talkum, so verbessert sich die Abriebfestigkeit um so deutlicher.

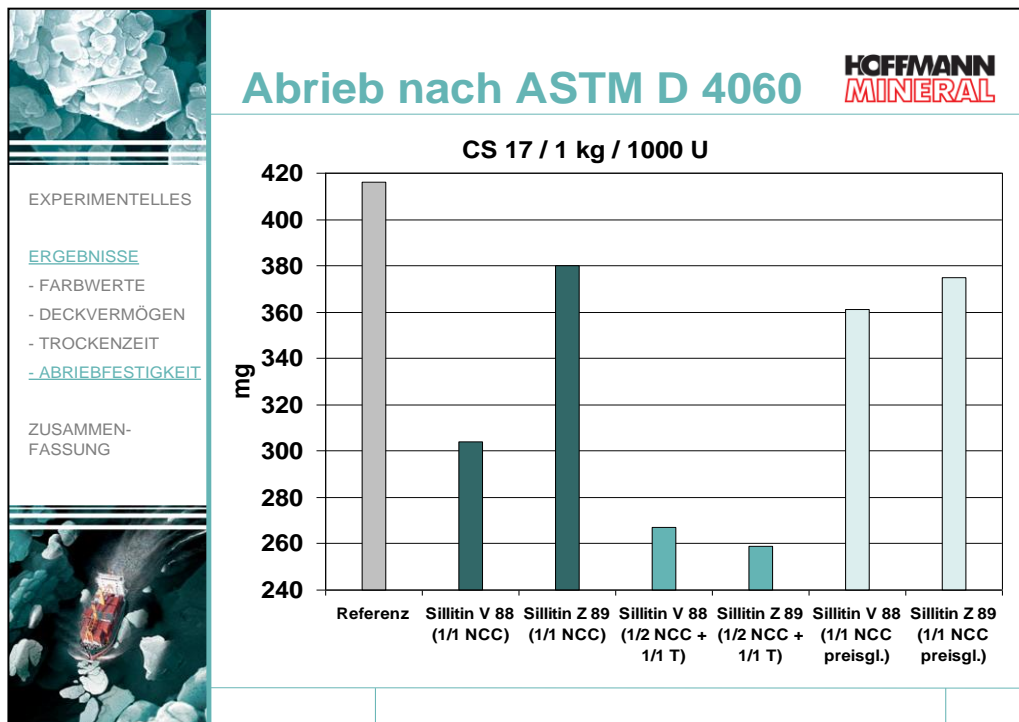


Abb. 11

5. Zusammenfassung und Ausblick

Setzt man in Straßenmarkierungsfarben die Neuburger Kieselerdetypen Sillitin V 88 oder Sillitin Z 89 ein, so kann man das Eigenschaftsniveau der Formulierungen deutlich verbessern:

- Der Farbraum, den die DIN EN 1436 vorschreibt, wird eingehalten, wobei sich die Farbwerte im Zentrum geringfügig verschieben
- Das Deckvermögen wird verbessert, sodass entweder geringere Schichtdicke aufgetragen oder Titandioxid weiter reduziert werden kann (Kostensparnis)
- Die Trockenzeit wird um 10 - 25 min verkürzt, sodass eine frisch markierte Fahrbahn wieder schneller für den Verkehr frei gegeben werden kann
- Die Abriebfestigkeit wird (besonders beim Ersatz von Talkum) verbessert, die Lebensdauer der Fahrbahnmarkierung dadurch erhöht

Sillitin V 88 empfiehlt sich besonders durch die bessere Farbe; Sillitin Z 89 zeichnet sich durch geringeren Verschleiß an den Verarbeitungsgeräten und besseres Deckvermögen aus.

Anmerkung zu einer früheren Untersuchung:

Im technischen Bericht „Füllstoffoptimierung für Straßenmarkierungsfarben“ wurden auf Grundlage einer ähnlichen Bindemittelbasis, jedoch mit Toluol und Aceton als Lösemittel, sowie Calciumcarbonat, Cristobalit und Kieselgur als Füllstoffe, weitere praxisrelevante Merkmale geprüft, die auch auf diese vorgestellte Untersuchung übertragbar sein sollten.

Durch den partiellen Ersatz von Calciumcarbonat durch Neuburger Kieselerde ergaben sich bei folgenden Prüfkriterien deutliche Verbesserungen hinsichtlich:

- Durchtrocknung
- Nachsichtbarkeit
- Rutschfestigkeit

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.