



# Neuburger Kieselerde in einem Coil Coating Primer auf Polyesterbasis

Verfasser: Hubert Oggermüller

Susanne Reiter

# VM-0/0512/05.2012

# <u>Inhalt</u>

1	Einleitung
2	Experimentelles
2.1	Basisrezeptur und Variationen
2.2	Verwendete Füllstoffe und deren Kennwerte
2.3	Herstellung, Applikation und Einbrennbedingungen
3	Ergebnisse
3.1	Optische Eigenschaften
3.2	Mechanische Eigenschaften
3.3	Korrosionsschutz
4	Zusammenfassung und Ausblick
5	Kundenfeedback

# 1 Einleitung

Das Coil Coating (Bandbeschichtung) ist ein Verfahren, bei dem gewalzte Stahl- oder Aluminiumbänder kontinuierlich in großen Anlagen beschichtet werden. Die Coil Coating Industrie ist ein ständig wachsendes Marktsegment, weltweit wurden im Jahr 2010 ca. 17 Millionen Tonnen Stahl und 3 Millionen Tonnen Aluminium beschichtet.

Das besondere Merkmal der Bandbeschichtung ist die Umformbarkeit des Werkstückes nach der Beschichtung. Dies erfordert eine hohe Flexibilität des Coils sowie eine ausgezeichnete Haftung der einzelnen Schichten.

Die Primerschicht muss folgende Eigenschaften erfüllen:

- ✓ ausgezeichnete Reaktivität
- ✓ optimale Verbundhaftung zum Substrat
- ✓ hohe Flexibilität
- ✓ langanhaltenden Schutz vor Korrosion

Das Bindemittel bestimmt die primären Eigenschaften des Systems, die gewählten Füllstoffe können diese jedoch durchaus noch beeinflussen. Diesem Aspekt wurde bisher wenig Beachtung geschenkt, so dass sich folgende Frage ergibt:

Können funktionelle, qualitativ hochwertige Füllstoffe wie die Neuburger Kieselerde einen Teil des Korrosionsschutzpigmentes sowie den Standardfüllstoff ersetzen und dabei die optischen, mechanischen und ganz besonders die korrosionsschützenden Eigenschaften beibehalten?

Dies wurde in einer Primer Rezeptur auf Polyesterbasis mit 9,5 % Korrosionsschutzpigment und 5,7 % Talkum untersucht.

# 2 Experimentelles

# 2.1 Basisrezeptur und Variationen

Die in *Abb. 1* dargestellte Richtrezeptur von der Firma Evonik diente als Grundlage für die Untersuchung.

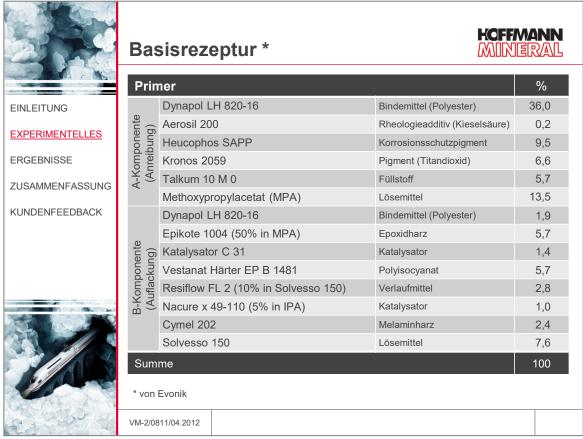


Abb. 1

Ausgehend von dieser Basisrezeptur wurden 50 % des Korrosionsschutzpigmentes und Talkum vollständig durch zwei verschiedene Typen der Neuburger Kieselerde (Sillitin Z 89 und Aktifit AM) gewichtsgleich ersetzt.

In *Abb.* 2 sind die entsprechenden Rezepturvarianten dargestellt. Durch den gewichtsgleichen Austausch erhöhte sich aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Talkum, Korrosionsschutzpigment und Neuburger Kieselerde die Pigmentvolumenkonzentration geringfügig von 20,1 % auf 20,8 %.

	Rezepturvariationen	HOFFMANN		
EINLEITUNG		Referenz	Sillitin Z 89	Aktifit AM
EXPERIMENTELLES	Dynapol LH 820-16	36,0	36,0	36,0
ERGEBNISSE	Aerosil 200	0,2	0,2	0,2
ZUSAMMENFASSUNG	Heucophos SAPP	9,5	4,75	4,75
KUNDENFEEDBACK	Kronos 2059	6,6	6,6	6,6
	Talkum 10 M 0	5,7	-	-
	Sillitin Z 89	-	10,45	-
	Aktifit AM	-	-	10,45
	MPA	13,5	13,5	13,5
	B-Komponente (Auflackung)	28,5	28,5	28,5
	Summe	100	100	100
	PVK [%]	20,1	20,8	20,8
13 To 15 To	VM-2/0811/04.2012			

Abb. 2

## 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 Neuburger 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.

Durch die Kalzination der Kieselerde wird das enthaltene Kristallwasser des Kaolinitanteils ausgetrieben und es bilden sich neue, weitestgehend amorphe Mineralphasen. Der Kieselsäureanteil bleibt bei der verwendeten Temperatur inert. Über einen integrierten Sichtungsprozess werden Korngrößen > 15 µm ausgeschlossen.

In *Abb.* 3 dargestellt sind die Kennwerte des Talkum und der verwendeten Typen der Neuburger Kieselerde, das Sillitin Z 89 und die kalzinierte, amino-funktionelle Neuburger Kieselerde, das Aktifit AM. Die Kieselerden wiesen eine leicht niedrigere Dichte, deutlich geringere Korngröße, eine höhere Ölzahl und eine größere spezifische Oberfläche als das Talkum auf. Aktifit AM verfügt zusätzlich noch über eine aminofunktionelle Gruppe.

	Füllstoffe und Kennwerte  HOFFMAN  MINIERA				HOFFMANN
EINLEITUNG  EXPERIMENTELLES			Talkum	Neuburger Kieselerde	Kalzinierte Neuburger Kieselerde
ERGEBNISSE				Sillitin Z 89	Aktifit AM
ZUSAMMENFASSUNG	Morphologie		lamellar	korpuskular / lamellar aggregiert	
KUNDENFEEDBACK	Dichte	[g/cm³]	2,8	2,6	2,6
	Korngröße d <sub>50</sub>	[µm]	6,8	2,0	2,0
	Korngröße d <sub>97</sub>	[µm]	18,4	8,5	10
	Ölzahl	[g/100g]	45	55	60
	Spezifische Oberfläche BET	[m²/g]	4,8	10	7,5
	Funktionalisierur	ng			Amino
	VM-2/0811/04.2012				

Abb. 3

In *Abb. 4* sind die Farbwerte der Füllstoffe dargestellt. Das Aktifit AM hatte mit einem L\* Wert von über 95 die höchste Helligkeit, gefolgt von Sillitin Z 89 mit 94. Das Talkum war mit nur 91,5 dunkler. Die rot/grün Anteile a\* waren bei allen Füllstofftypen vergleichbar um den Wert 0. Bei den gelb/blau Anteilen b\* fanden sich folgende Unterschiede: das Talkum war mit 0 am farbneutralsten, gefolgt von der Kalzinierten Neuburger Kieselerde Aktifit AM mit 0,9. Das Sillitin Z 89 bringt von Natur aus einen leichten Gelbstich mit sich, was in einem b\* Wert von 4,1 ersichtlich wird.

	Füllstoffe und Kennwerte			HOFFMANN MINIERAL	
EINLEITUNG  EXPERIMENTELLES  ERGEBNISSE	Farbe	Talkum	Neuburger Kieselerde Sillitin Z 89	Kalzinierte Neuburger Kieselerde Aktifit AM	
ZUSAMMENFASSUNG	L*	91,5	94	95,2	
KUNDENFEEDBACK	a*	-0,3	0,1	-0,1	
	b*	0,0	4,1	0,9	
	VM-2/0811/04.2012	_	-		

Abb. 4

# 2.3 Herstellung, Applikation und Einbrennbedingungen

Die Rohstoffe der A-Komponente wurden in der Reihenfolge der Nennung in der Rezeptur am Dissolver vordispergiert und in adaptierter Perlmühle mit Glasperlen für 9 Minuten bei 6 m/s angerieben. Danach erfolgte die Zugabe der B-Komponente und Homogenisierung 1 Minute bei 6 m/s.

Die Applikation des Primers erfolgte mittels Spiralrakel (14 µm nass theor.) auf verzinktem Normsubstrat, HDG (Hot dip galvanized) mit Bonderite 1303 Vorbehandlung.

Die Primerrezepturen wurden in einem auf 350 °C temperierten Ofen bei einer Verweilzeit von 24 s und einer dabei resultierenden Spitzentemperatur des Blechs (PMT) von 230 °C eingebrannt. Die Trockenschichtdicke betrug 5 µm.

Danach wurde ein Decklack der Firma Akzo (PE-340-2027) mit einem Spiralrakel (32 μm nass theor.) aufgezogen, um später den Komplettaufbau prüfen zu können. Der Decklack wurde in einem Durchlaufofen bei 270 °C, einer Verweilzeit von 35 s und einer daraus resultierenden PMT von 240 °C eingebrannt. Die Trockenschichtdicke betrug 20 μm.

# 3 Ergebnisse

# 3.1 Optische Eigenschaften

Die optischen Kennwerte des Decklackes wurden ermittelt, um eine mögliche Beeinflussung der unterschiedlichen Füllstofftypen in den Primerrezepturen in Bezug auf Farbe und Optik feststellen zu können (*Abb. 5*).

Der Glanz 60° lag bei allen Rezepturen bei 40 Einheiten. Dies zeigt, dass die Oberflächenstruktur des Decklackes durch den Primer unbeeinflusst bleibt.

Mit einem Spektralphotometer (Messgeometrie d/8°) wurden die Farbwerte bestimmt. Auch hier war kein Einfluss des Primer erkennbar, d.h. selbst bei Verwendung der leicht gelbstichigen Type Sillitin Z 89 wirkte sich dies aufgrund der geringen Dosierung und der niedrigen Schichtdicke nicht auf den Decklack aus.



# Optische Eigenschaften Decklack

MINERAL

**EINLEITUNG** 

**EXPERIMENTELLES** 

**ERGEBNISSE** 

ZUSAMMENFASSUNG

KUNDENFEEDBACK

Die Primer Rezepturvarianten (SD ~ 5  $\mu m)$  wurden mit identischem Decklack (SD ~ 20  $\mu m)$  beschichtet.

Glanz 60°: alle 40 Einheiten

Farbe L\*: alle 89,0
Farbe a\*: alle 3,2
Farbe b\*: alle 15.8

✓ Die Messwerte des Decklackes bleiben vom Primer unbeeinflusst.



VM-2/0811/04.2012

Abb. 5

# 3.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Kennwerte wurden ebenfalls am Decklack ermittelt, um den Komplettaufbau beurteilen zu können und eine mögliche Beeinflussung durch die Primerrezepturen ausschließen zu können (Abb. 6).

Die Härte des Decklackes wurde durch die Pendelhärte nach DIN EN ISO 1522 bestimmt und liegt bei allen vergleichbar im Bereich von 64 bis 66 s.

Die Prüfung der Haftung erfolgte mittels Gitterschnitt mit einem Schneidabstand von 1 mm nach DIN EN ISO 2409. Alle Rezepturvarianten zeigten eine ausgezeichnete Haftung mit einem Gitterschnittkennwert von Gt 0. Dieses Ergebnis bestätigt, dass sowohl Substrathaftung als auch die Decklackhaftung auf hervorragend hohem Niveau erhalten bleibt.

Stellvertretend für die Flexibilität bei langsamer Verformung wurde die Tiefung nach DIN ISO 1520 geprüft und war mit Werten von über 11 mm bei allen Rezepturen ausgezeichnet.

Die Flexibilität bei schneller Verformung wurde anhand der Schlagprüfung nach ASTM D 2794-93 ermittelt. Auch hier konnte kein Einfluss der Primervarianten festgestellt werden, alle Ergebnisse lagen vergleichbar bei 52 bis 54 inch pounds.



# Mechanische Eigenschaften Decklack

HOFFMANN MUNIERAL

**EINLEITUNG** 

**EXPERIMENTELLES** 

#### **ERGEBNISSE**

ZUSAMMENFASSUNG

KUNDENFEEDBACK

Die Primer Rezepturvarianten (SD ~ 5  $\mu m)$  wurden mit identischem Decklack (SD ~ 20  $\mu m)$  beschichtet und anschließend die

- Pendelhärte (DIN EN ISO 1522)
- Haftung durch Gitterschnitt 1mm (DIN EN ISO 2409)
- Tiefung (DIN ISO 1520)
- Schlagprüfung (ASTM D 2794-93)

des Komplettaufbaus ermittelt:



	Referenz	Sillitin Z 89	Aktifit AM
Pendelhärte [s]	64	64	66
Haftung [Gitterschnitt 1mm]	Gt 0	Gt 0	Gt 0
Tiefung [mm]	11,1	11,6	11,2
Schlagprüfung [inchpounds]	52	52	54

VM-2/0811/04.2012

Abb. 6

## 3.3 Korrosionsschutz

Die Prüfung erfolgte im Komplettaufbau Primer mit Decklack, wie bereits im Teil Experimentelles beschrieben. Hierbei sei erwähnt, dass die Schutzeigenschaften der Coilbeschichtung auch von der verwendeten Metallvorbehandlung, also der verwendeten Bonderite-Type abhängig sind.

#### Kondenswassertest DIN EN ISO 6270-2, 1000 h

Die Beurteilung der Schäden erfolgte nach DIN EN ISO 4628/1-8 und einer Belastungsdauer von 1000 Stunden. Bei allen Rezepturen konnten keine erkennbaren Schäden festgestellt werden:

- √ keine Blasen auf der Fläche
- √ keine Blasen am Ritz
- √ kein Rost am Ritz
- √ keine Enthaftung
- √ keine Korrosion

Die Prüfung der Haftung wurde mittels Gitterschnitt (1 mm) nach DIN EN ISO 2409 und einer Konditionierung von 48 h bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte ausgeführt. Alle Varianten zeigten nach der Belastung von 1000 Stunden im Kondenswassertest eine ausgezeichnete Haftung von Gt 0.

Auch die mechanischen Eigenschaften nach Feuchtbelastung blieben weitgehend erhalten, was auch anhand der Tiefung als Maß für die Flexibilität überprüft wurde. Nach einer Konditionierung von 72 h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte zeigten sich hervorragende Ergebnisse von 9 bis 10 mm, ohne Differenzierung der Rezepturvarianten.

Dagegen waren erste Unterschiede in der verbleibenden Pendelhärte erkennbar (Abb. 7).

Das Aktifit AM hob sich sofort nach Ende des Tests positiv hervor. Es blieben über 90 % der Ausgangshärte erhalten, d.h. es ist durch die Belastung kaum zu einer Aufweichung der Beschichtung gekommen, was auf eine optimale Einbindung des Aktifit AM in die Bindemittelmatrix schließen lässt. Die Referenz sowie das Sillitin Z 89 lagen beide mit etwa 60 % der Ausgangshärte unterhalb des Aktifit AM.

Nach Konditionierung der Proben über einen Zeitraum von 72 h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte erreichten alle wieder 100 %, d.h. ihren Ausgangswert, wobei die Formulierung mit Aktifit AM sogar noch etwas darüber lag und somit leicht härter wurde.

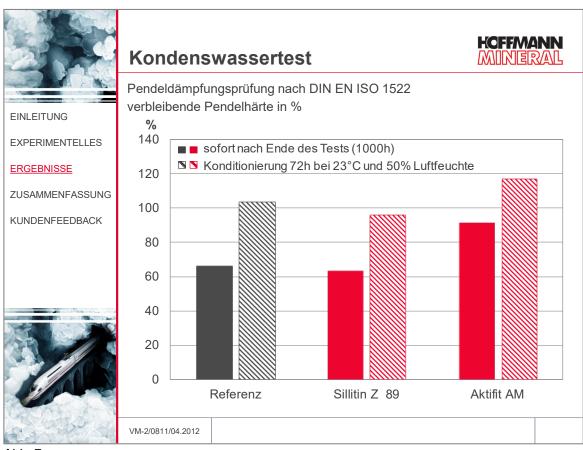


Abb. 7

## Salzsprühtest DIN EN ISO 9227

Zur weiteren Bewertung der Korrosionsschutzeigenschaften wurde auch der Salzsprühtest mit einer Belastungsdauer von 1000 Stunden durchgeführt.

Die Beurteilung der Schäden erfolgte nach DIN EN ISO 4628/1-2. Der nicht angeritzte Bereich zeigte bei der Referenz:

- ✓ keine Schäden auf der Fläche
- ✓ keine Blasen auf der Fläche

Bei Sillitin Z 89 und Aktifit AM zeigten sich lokal begrenzte, einzelne und kleine Blasen auf der Fläche, die jedoch nur in Rand- oder Ritznähe zu finden waren (siehe Abb. 8). Da sonst auf der Fläche keine weiteren Blasen zum Vorschein kamen, wurde diese punktuelle Einzelschädigung nicht weiter gewertet.

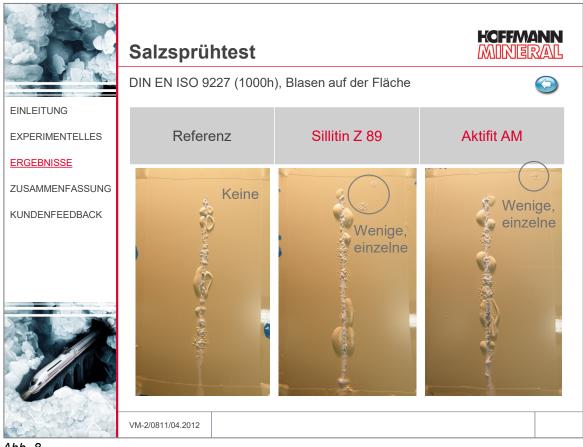


Abb. 8

Der angeritzte Bereich wurde anhand der Blasen am Ritz nach DIN EN ISO 4628/8 beurteilt.

Alle Rezepturen hatten nach den 1000 Stunden Salzsprühtest Blasen am Ritz (Abb. 9). Die Größe und Menge der Blasen war bei allen Rezepturen vergleichbar.

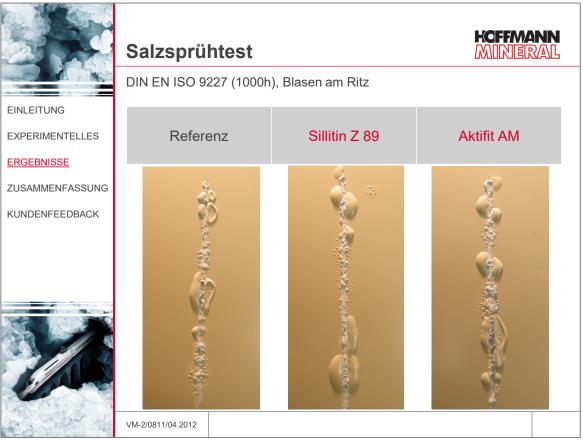


Abb. 9

Zur weiteren und detaillierteren Bewertung der Korrosionsschutzeigenschaften wurden lose und enthaftete Beschichtungsbereiche mit einer dünnen Messerklinge vom Ritz ausgehend entfernt (*Abb. 10*). Danach war die Messung der Unterwanderung/Enthaftung bzw. Unterrostung/Korrosion möglich.

Die durchschnittliche Enthaftungsbreite der Rezepturen mit Neuburger Kieselerde lag bei 3,9 bis 4,3 mm und ist damit trotz der Reduzierung des Korrosionsschutzpigmentes um 50 % nicht eingebrochen.

Die durchschnittliche Korrosionsbreite, also der Weißrost der Rezepturen mit Neuburger Kieselerde lag bei 2,7 bis 2,9 mm und ist ebenso trotz der Reduzierung des Korrosionsschutzpigmentes um 50 % nur wenig höher als die Referenz mit 2,2 mm.

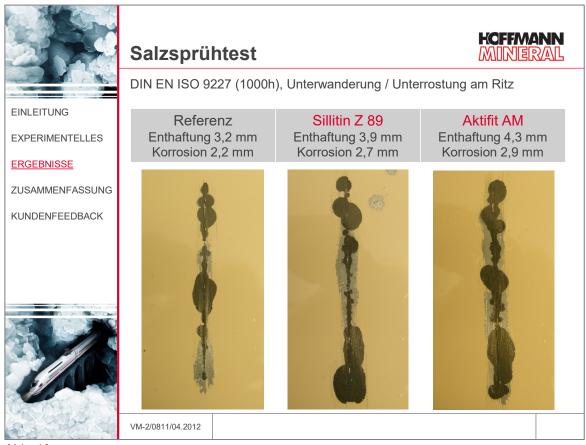


Abb. 10

Weiterhin wurde pro Rezeptur von einem Blech jeweils eine Seite mit der Schlagschere abgeschnitten, um praxisnah eine "frische, ungeschützte Schnittkante" zu erhalten. Diese Kante zeigte im Salzsprühtest nach oben, so dass die Salzlake leicht an Defekten der Grenzfläche Metall/Beschichtung einwandern konnte. In *Abb. 11* sind die Testbleche nach 1000 Stunden Belastung mit freigelegtem Enthaftungsbereich zu sehen. Die durchschnittliche Enthaftungsbreite wird durch die eingetragenen Linien verdeutlicht. Entgegen der beim angeritzten Blech festgestellten leicht erhöhten Enthaftungsbreite zeigt das Aktifit AM in Bezug auf Kantenschutz eine positive Wirkung, es ist eine tendenziell geringere Enthaftung als bei der Referenz bzw. dem Sillitin Z 89 beobachtbar.

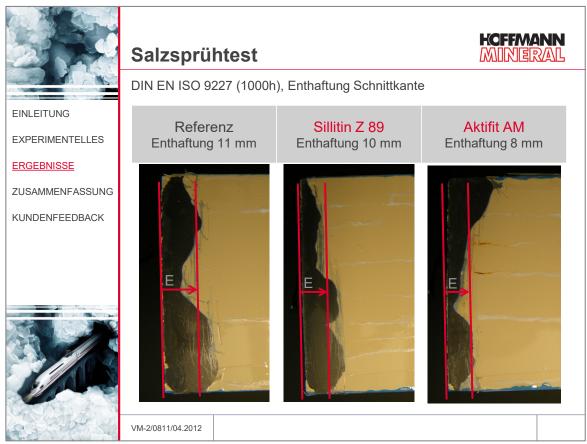


Abb. 11

Die Prüfung der Haftung erfolgte mittels Gitterschnitt (1 mm) und einer Konditionierung von 48 h bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte. Alle Varianten zeigten nach der Belastung von 1000 Stunden im Salzsprühtest eine ausgezeichnete Haftung von Gt 0.

Die mechanischen Eigenschaften nach Belastung wurden auch anhand der Tiefung überprüft. Nach einer Konditionierung von 72 h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte zeigten sich hervorragende Ergebnisse von 10 bis 11 mm.

In Abb. 12 ist die verbleibende Pendelhärte in % nach 1000 Stunden Salzsprühtest angegeben.

Sofort nach Ende des Tests hatten alle Rezepturen mindestens 100 %. Die Ausgangshärte blieb erhalten, das heißt eine "Erweichung" der Beschichtung durch den Salznebel war nicht feststellbar. Nach einer Konditionierung von 72 h bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte erreichten sogar alle über 100 % ihres Ausgangswertes. Das Aktifit AM hob sich durch eine höhere Härte, besonders unmittelbar nach Belastung hervor, wogegen das Sillitin Z 89 erst nach Konditionierung zum Aktifit AM aufschließen konnte. Beide Produkte erreichten in jedem Fall höhere Werte als die Referenz.

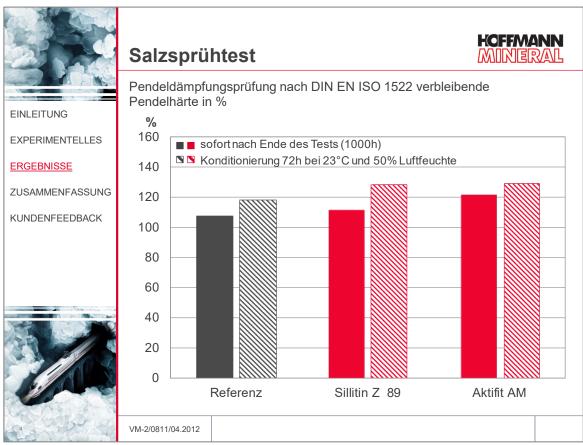


Abb. 12

# 4 Zusammenfassung und Ausblick

# Werden 50 % Korrosionsschutzpigment und Talkum zu 100 % durch Sillitin Z 89 oder Aktifit AM ersetzt, so

- bleiben die optischen und mechanischen Eigenschaften erhalten
- ist die Haftung vor und nach Belastung sehr gut
- bleibt der Korrosionsschutz auf hohem Niveau erhalten
- ergeben sich je nach Marktsituation attraktive Kostensenkungspotentiale

Sillitin Z 89 empfiehlt sich für kostengünstige Formulierungen.

**Aktifit AM** empfiehlt sich durch eine besonders leichte Dispergierung (keine Anreibung erforderlich) und einer höheren Härte direkt nach Belastung.

Formulierungs- und substratabhängig empfiehlt sich die Reduzierung des Korrosionsschutzpigmentes von beispielsweise 30 % anzupassen.

#### 5 Kundenfeedback

Kundenrückmeldung Applikationsverhalten:

Unten genannte Vorteile von Aktifit AM beziehen sich, abweichend zur Untersuchung, auf den ausschließlichen Talkumersatz durch Aktifit AM. Das Korrosionsschutzpigment wurde nicht ersetzt.

- gute rheologische Eigenschaften, besonders geeignet für den Direct-Roller-Coating Prozess: deutlich besserer Verlauf als mit Talkum und dadurch Vermeidung von Oberflächenstrukturen, die im nachfolgenden Topcoat sichtbar wären und damit das Erscheinungsbild der Lackierung nachteilig beeinflussen würden
- schnelle Entlüftung nach dem Walzauftrag, dadurch ist eine gleichmäßige Oberfläche realisierbar
- sehr gutes Deckvermögen, dadurch kann der Titandioxidanteil reduziert werden, dies wirkt sich positiv auf die Kosten aus

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