

**Partieller Titandioxidersatz durch
Neuburger Kieselerde in einer
Coil Coating Top Coat Formulierung
(Polyester, weiß)**

Verfasser: Hubert Oggermüller
Susanne Reiter

Inhalt

- 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 Farbe
 - 3.2 Glanz und Haze
 - 3.3 Aushärtungsgrad / Grad der Vernetzung
 - 3.4 Härte
 - 3.5 Haftung
 - 3.6 Mechanische Beständigkeit
 - 3.7 Flexibilität
 - 3.8 Bewitterung

- 4 Zusammenfassung und Ausblick

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 soll das Werkstück vor Korrosion schützen und eine gute Haftung zum Substrat aufweisen. Speziell der Top Coat muss dekorativen Anforderungen entsprechen und folgende funktionelle Eigenschaften erfüllen:

- ✓ hohe Flexibilität
- ✓ leichte Reinigung
- ✓ hohe Kratzfestigkeit
- ✓ gute Adhäsion zum Primer
- ✓ Langzeitbeständigkeit gegen UV Licht und Außenbewitterung

Kann in einem nur mit Titandioxid pigmentierten, weißen Decklack ein funktioneller, qualitativ hochwertiger Füllstoff wie die Neuburger Kieselerde eine Teilsubstitution von Titandioxid kompensieren und dabei die optischen, besonders die Farbe und das Deckvermögen, sowie die mechanischen Eigenschaften beibehalten?

Dies wurde in einer Polyester basierenden Top Coat Formulierung mit 28 % Titandioxidgehalt ohne weiteren Füllstoff untersucht.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur und Variationen

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

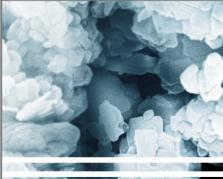
		HOFFMANN MINERAL		
		Basisrezeptur *		
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Top Coat		%	
	A	Dynapol LH 538-02	Bindemittel (Polyester)	43,2
		Aerosil 200	Rheologieadditiv (Kieselsäure)	0,2
		Kronos 2310	Pigment (Titandioxid)	28,1
		Solvesso 150	Lösemittel	6,0
	B	Cymel 303	Melaminharz	7,0
		Cymel 327	Melaminharz	1,5
		Nacure 2500	Katalysator	0,7
		Resiflow FL 2	Verlaufmittel	0,5
		Byk 057	Entschäumer	0,5
		Butyldiglycolacetate	Lösemittel	12,3
	Summe			100,0
	Feststoffgehalt m/m		[%]	65
	Feststoffgehalt v/v		[%]	53,7
	Pigment Volumen Konzentration (PVK)		[%]	17,5
* von Evonik				
VM-01/0211/08.2017				

Abb. 1

Ausgehend von dieser Basisrezeptur wurden 20 % des Titandioxidpigmentes durch zwei verschiedene Typen der Neuburger Kieselerde (Sillitin Z 89 und Aktifit AM) substituiert. Dieser Ersatz wurde volumengleich (entsprechend 3,7 Teilen) und gewichtsgleich (entsprechend 5,6 Teilen) durchgeführt.

In Abb. 2 sind die entsprechenden Rezepturvarianten dargestellt. Bei dem volumengleichen Austausch wurde die Pigmentvolumenkonzentration der Referenz von 17,5 % beibehalten. Durch den gewichtsgleichen Austausch erhöht sich aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Titandioxid und Neuburger Kieselerde die Pigmentvolumenkonzentration auf 19,1 %.

		HOFFMANN MINERAL				
		volumengleich 3,7 Teile		gewichtsgleich 5,6 Teile		
		Referenz	Sillitin Z 89	Aktifit AM	Sillitin Z 89	Aktifit AM
EINLEITUNG						
<u>EXPERIMENTELLES</u>						
ERGEBNISSE						
ZUSAMMENFASSUNG						
		Dynapol LH 538-02	43,2	43,2	43,2	43,2
		Aerosil 200	0,2	0,2	0,2	0,2
		Kronos 2310	28,1	22,5	22,5	22,5
		Sillitin Z 89		3,7		5,6
		Aktifit AM		3,7		5,6
		Solvesso 150	6,0	6,0	6,0	6,0
		Cymel 303	7,0	7,0	7,0	7,0
		Cymel 327	1,5	1,5	1,5	1,5
		Nacure 2500	0,7	0,7	0,7	0,7
		Resiflow FL 2	0,5	0,5	0,5	0,5
		Byk 057	0,5	0,5	0,5	0,5
		Butyldiglycolacetat	12,3	12,3	12,3	12,3
		Summe	100,0	98,1	98,1	100,0
		PVK [%]	17,5	17,5	17,5	19,1
		VM-01/0211/08.2017				

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 Titandioxides und der verwendeten Typen der Neuburger Kieselerde, das Sillitin Z 89 und die kalzinierte, amino-funktionelle Neuburger Kieselerde, das Aktifit AM. Das Titandioxid hat eine kleinere Korngröße, eine niedrigere Ölzahl und eine etwas größere spezifische Oberfläche BET als die Kieselerde.

		HOFFMANN MINERAL		
		Füllstoffe und Kennwerte		
		Titandioxid	Neuburger Kieselerde	Kalzinierte Neuburger Kieselerde
			Sillitin Z 89	Aktifit AM
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG				
	Morphologie	korpuskular	korpuskular / lamellar	
	Dichte [g/cm ³]	4,0	2,6	2,6
	Korngröße d ₅₀ [µm]	0,3	2,0	2,0
	Korngröße d ₉₇ [µm]	2,0	8,5	10
	Ölzahl [g/100g]	21	55	60
	Spezifische Oberfläche BET [m ² /g]	17	10	7,5
	Funktionalisierung	Al-, Si- und Zr Verbindungen	---	Amino
		VM-01/0211/08.2017		

Abb. 3

2.3 Herstellung, Applikation und Einbrennbedingungen

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

Die Applikation erfolgte mittels Spiralrakel auf 0,55 mm dicken, verzinkten Stahlblechen mit chromatfreier Vorbehandlung, Bonder 1303, mit einer Standard PU Primerschicht von 5 µm.

Die Beschichtungen wurden in einem auf 320°C temperierten Durchlaufofen bei einer Verweilzeit von 38 s und einer dabei resultierenden Spitztemperatur PMT von 241°C eingebrannt.

Die Trockenschichtdicke betrug ca. 16 µm.

3 Ergebnisse

3.1 Farbe

Mit einem Spektralphotometer (Messgeometrie d/8°) wurden die Farbwerte bestimmt. Der a* Wert befindet sich bei allen Rezepturen auf einem Niveau von -1,3. Auch die Helligkeit L* ist mit Sillitin Z 89 und Aktifit AM ähnlich der Referenz (Abb. 4). Somit ist das Deckvermögen der füllstoffhaltigen Beschichtungen trotz der Titandioxidreduzierung um 20 % auf vergleichbar hohem Niveau der Referenz mit vollem Titandioxidgehalt, da sonst die graue Primerschicht durchscheinen würde und die Helligkeit L* damit deutlich niedriger wäre.

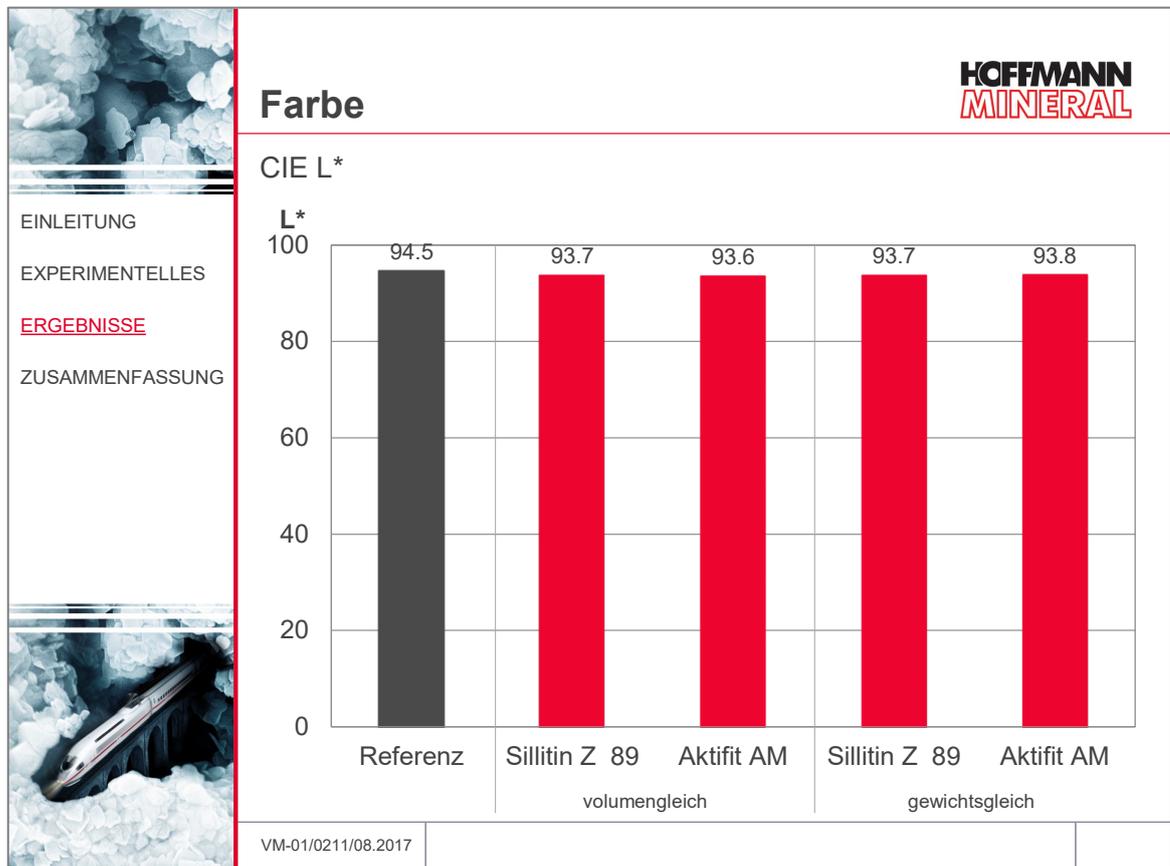


Abb. 4

Der Farbwert b^* ist bei Verwendung von Sillitin Z 89 aufgrund der leicht gelblichen Eigenfärbung etwas höher. Dagegen resultiert mit dem farbneutralen Aktifit AM ein Ergebnis vergleichbar der Referenz mit hohem Titandioxidgehalt (Abb. 5). Dieser Effekt lässt sich auch mit dem hier nicht dargestellten Silfit Z 91 erzielen, welches die nicht oberflächenbehandelte Version des Aktifit AM darstellt.

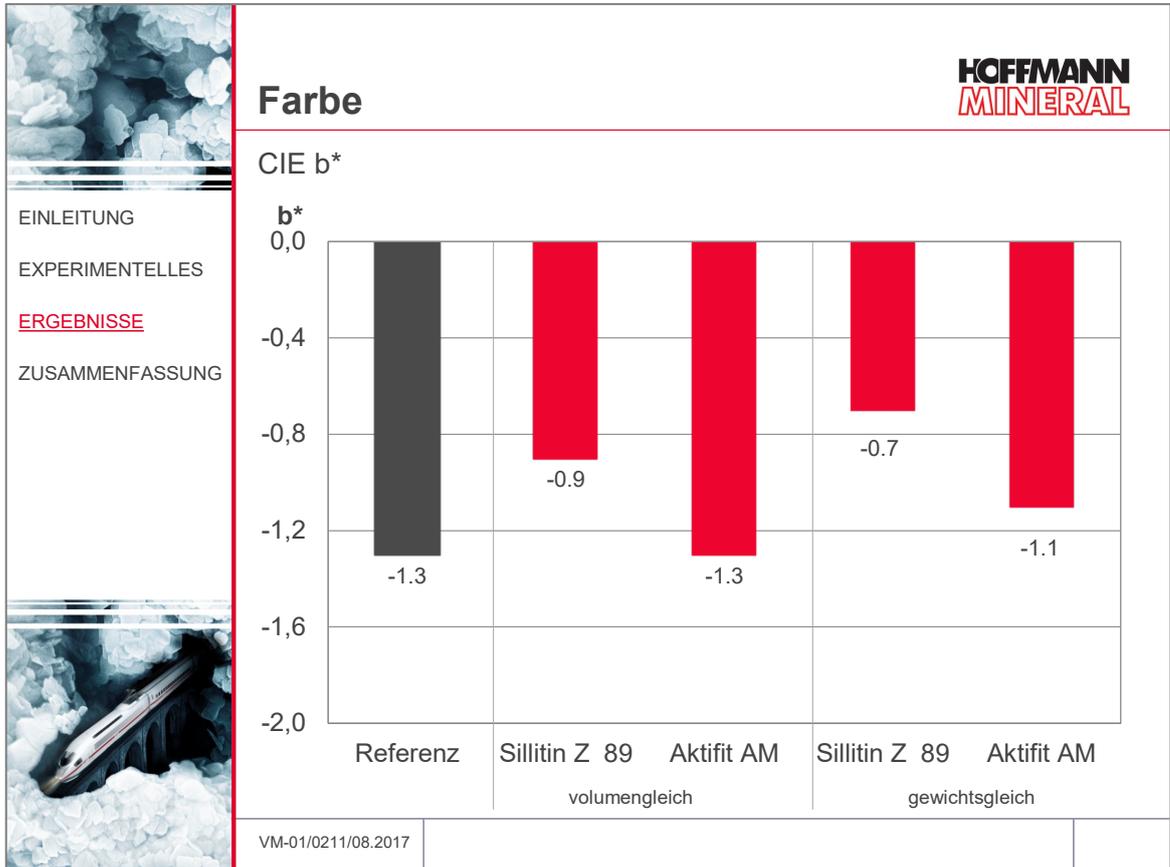


Abb. 5

3.2 Glanz und Haze

Durch den Füllstoffeinsatz wird der Glanz geringfügig reduziert, was durch die erhöhte PVK bei gewichtsgleichem Austausch verstärkt wird. Mit Sillitin Z 89 verbleibt ein höherer Glanz als mit Aktifit AM (Abb. 6). Dies trifft auch beim Hochglanz repräsentierenden Messwinkel von 20° zu (Abb. 7). Dieser Effekt nützt in Anwendungen, die eine gewisse Mattierung erfordern wie beispielsweise Fassadenelemente, um Blendungen zu vermeiden.

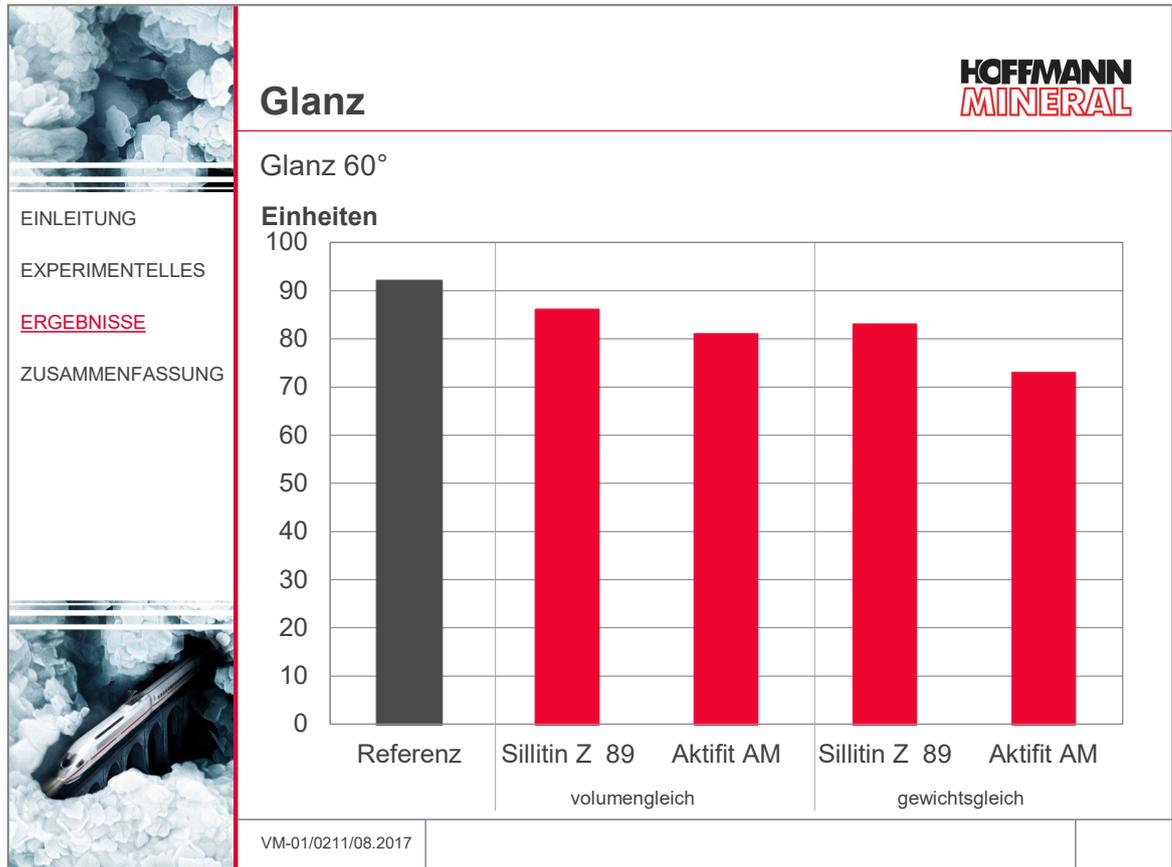


Abb. 6

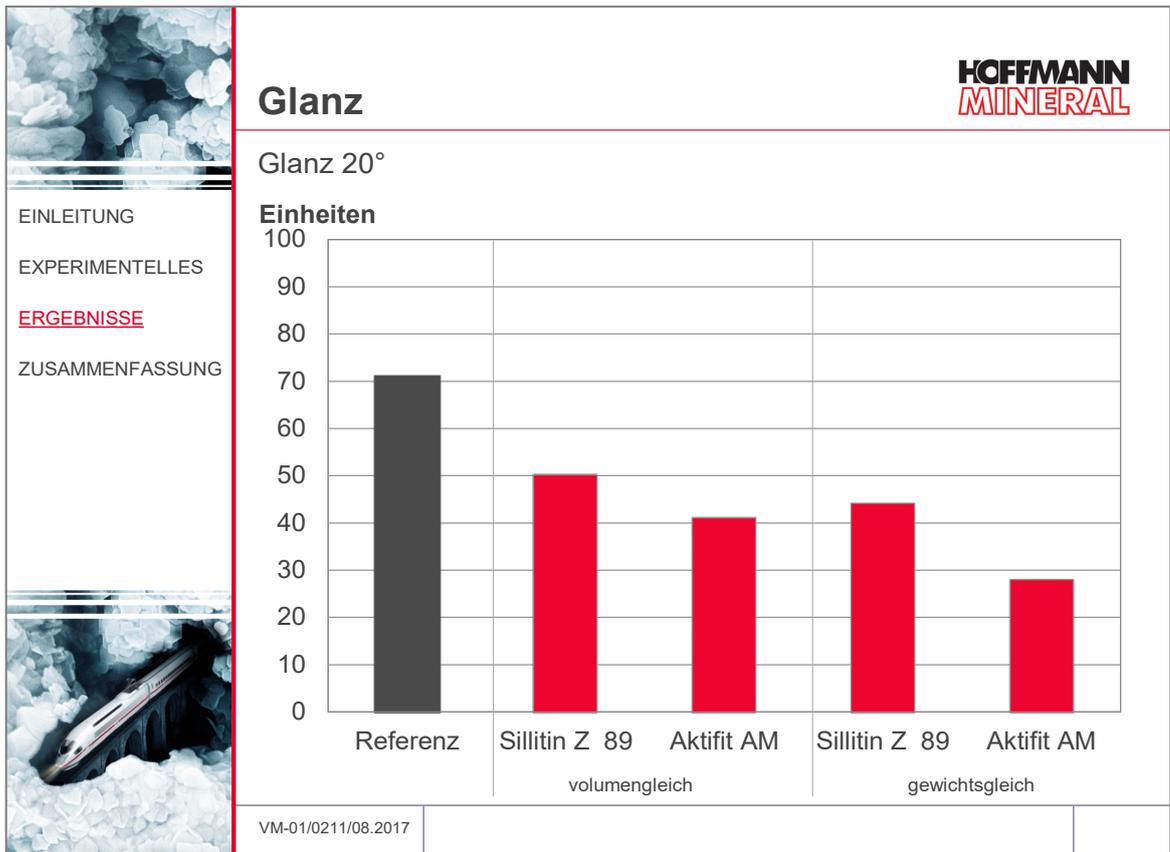


Abb. 7

Dies lässt auch einen stärkeren Glanzschleier erwarten. In Abb. 8 sind die Haze Werte dargestellt, die sich aufgrund der Titandioxidsubstitution etwas erhöhen und indirekt proportional zum 20° Glanz verhalten.

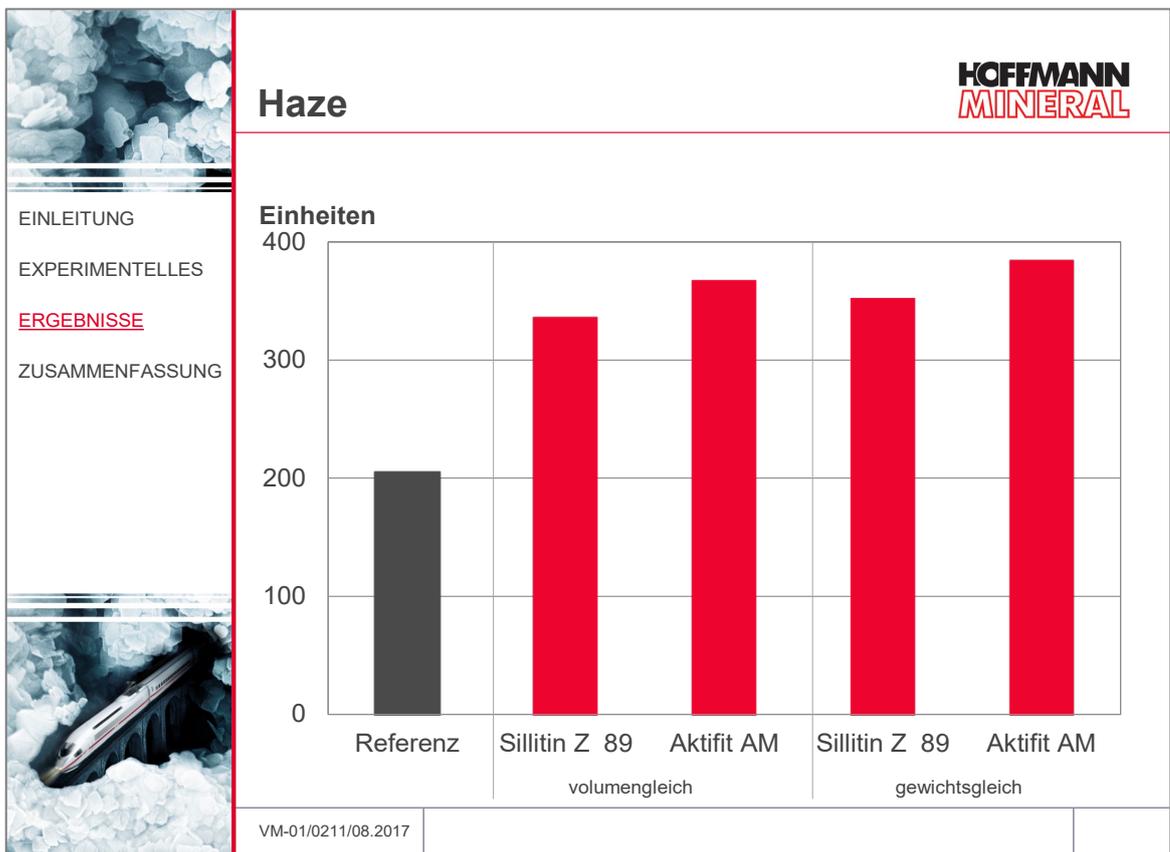


Abb. 8

3.3 Aushärtungsgrad / Grad der Vernetzung

Zur Prüfung der Aushärtung auf Vollständigkeit bzw. dem Grad der Vernetzung wurde die Methylethylketon (MEK) Beständigkeit der Beschichtung durchgeführt. Bei diesem Test wird ein mit MEK getränktes Wattepad so oft über die Lackoberfläche gerieben, bis der Untergrund sichtbar wird. Die Anzahl der Hübe, die hierfür benötigt werden, ist ein Maß für die Beständigkeit und somit für den Vernetzungsgrad des Lackfilms (Abb. 9). Alle Beschichtungen erzielten mehr als 200 Doppelhübe, was auf einen sehr hohen Vernetzungsgrad und somit keine negativen Beeinflussung durch Sillitin Z 89 oder Aktifit AM schließen lässt.

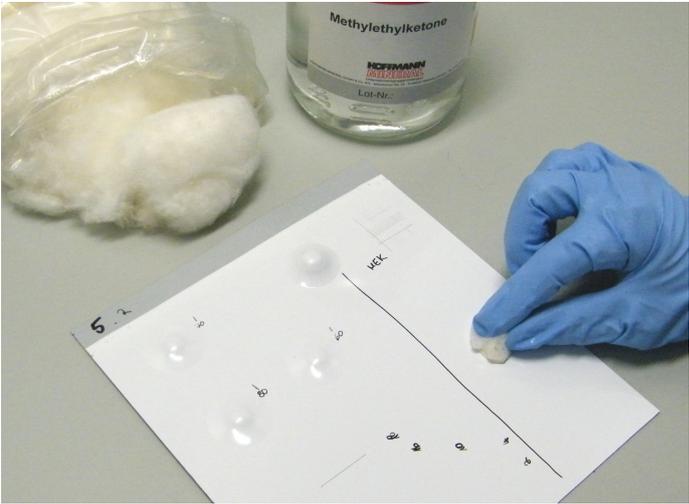
	<h2>Aushärtungsgrad / Grad der Vernetzung</h2> 
<p>EINLEITUNG</p> <p>EXPERIMENTELLES</p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p>	<p>MEK Test</p> <p>alle > 200 Doppelhübe</p> 
	<p>VM-01/0211/08.2017</p>

Abb. 9

3.4 Härte

Die Härte der Beschichtung wurde mit dem Pendeldämpfungstest nach Koenig (DIN EN ISO 1522) geprüft. Der partielle Austausch des Titandioxids durch die Neuburger Kieselerden resultiert in tendenziell höheren Härtewerten, insbesondere bei Aktifit AM (Abb. 10).

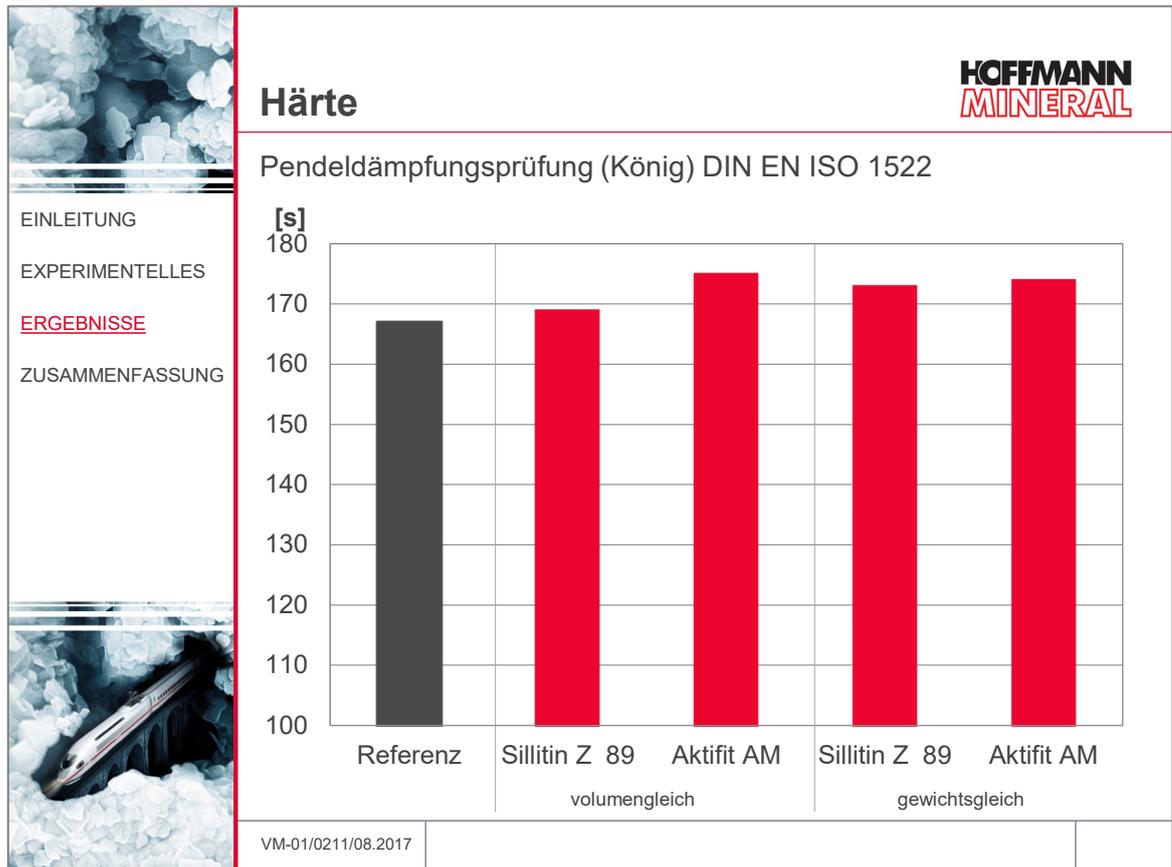


Abb. 10

3.5 Haftung

Die Haftung wurde mittels Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 mit einem Schneidenabstand von einem Millimeter geprüft. Alle Rezepturen erzielten mit einem Gitterschnittkennwert von Gt 0 eine sehr gute Haftung (*Abb. 11*).

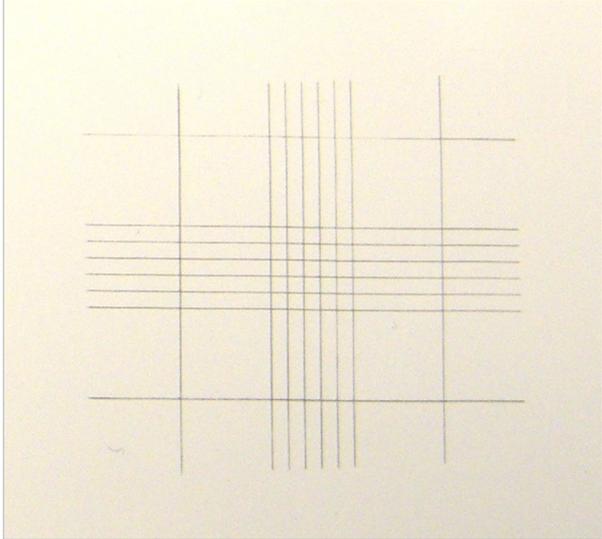
	<h2>Haftung</h2> 
	<p>Gitterschnitt (1mm) DIN EN ISO 2409</p> <p>alle Gt 0</p> 
<p>EINLEITUNG</p> <p>EXPERIMENTELLES</p> <p><u>ERGEBNISSE</u></p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p>	<p>VM-01/0211/08.2017</p>

Abb. 11

3.6 Mechanische Beständigkeit

Die mechanische Widerstandsfähigkeit wurde geprüft, indem die Beschichtung mit einer gewichtsbelasteten Metallspitze bis zur Sichtbarkeit des Substrates durchgeritzt wird. Die Prüfvorrichtung ist in *Abb. 12* dargestellt. Es handelt sich um den Corrocutter der Fa. Erichsen (Modell 639). Die runde Hartmetallspitze nach van Laar besitzt einen Durchmesser von 0,5 mm und wird mit definierter Auflagekraft, schrittweise von 2 bis 20 Newton gesteigert, über die Beschichtung gezogen. Als Ergebnis wird die Kraft angegeben, die nötig ist, um die Schicht bis zum Untergrund durchzuritzen. Das Aktifit AM hebt sich hier positiv hervor. Es zeigte eine bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber Kratzern als die Referenz (*Abb. 13*).

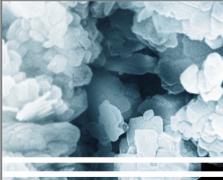
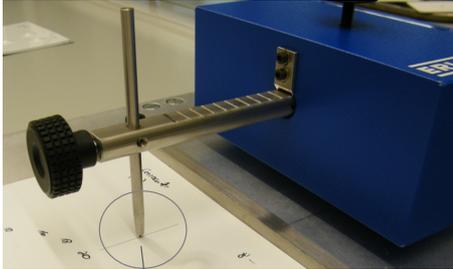
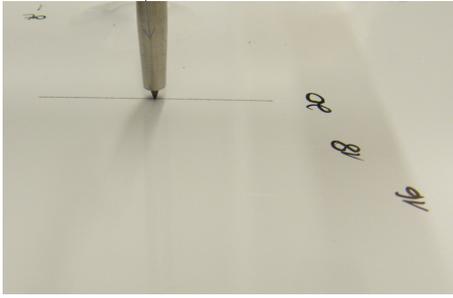
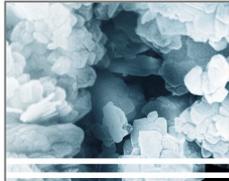
	<h2>Mechanische Widerstandsfähigkeit</h2> 
<p>EINLEITUNG</p> <p>EXPERIMENTELLES</p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p>	<p>Die mechanische Widerstandsfähigkeit wurde geprüft, indem die Beschichtung mit einer Metallspitze durchgekratzt wird.</p>  <p>Prüfvorrichtung (Erichsen Corrocutter, Modell 639) mit einem Gewicht, Kraft von 2 – 20 Newton</p>  <p>Runde Hartmetallspitze (van Laar, Durchmesser 0,5 mm)</p>
	<p>VM-01/0211/08.2017</p>

Abb. 12



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

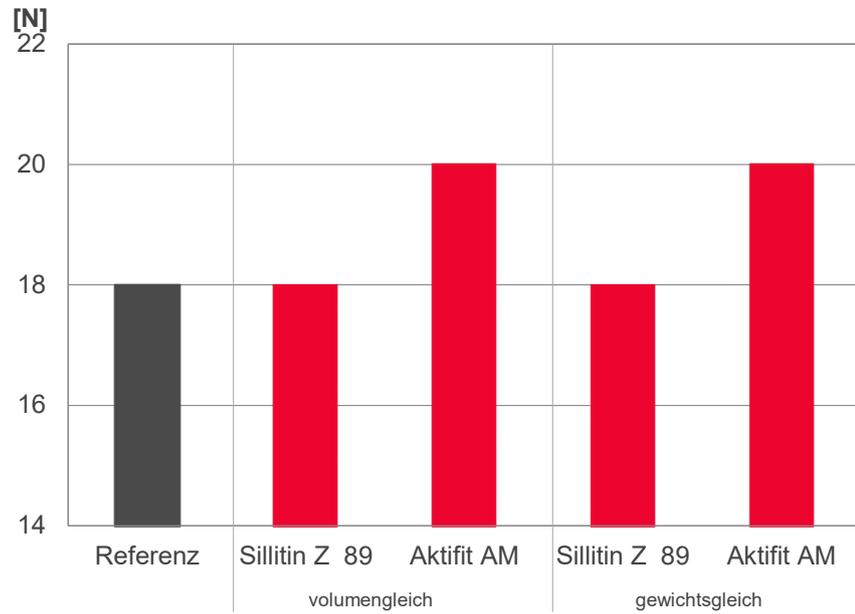
ZUSAMMENFASSUNG



Mechanische Widerstandsfähigkeit

**HOFFMANN
MINERAL**

Kratztest mit dem Corrocutter



VM-01/0211/08.2017

Abb. 13

3.7 Flexibilität

Die Flexibilität der Beschichtung gegenüber einer langsamen Verformung wurde anhand der Tiefungsprüfung nach DIN ISO 1520 bestimmt. Es ist kein Einfluss durch den Füllstoffeinsatz ersichtlich, alle Werte liegen bei ca. 8 mm (Abb. 14).

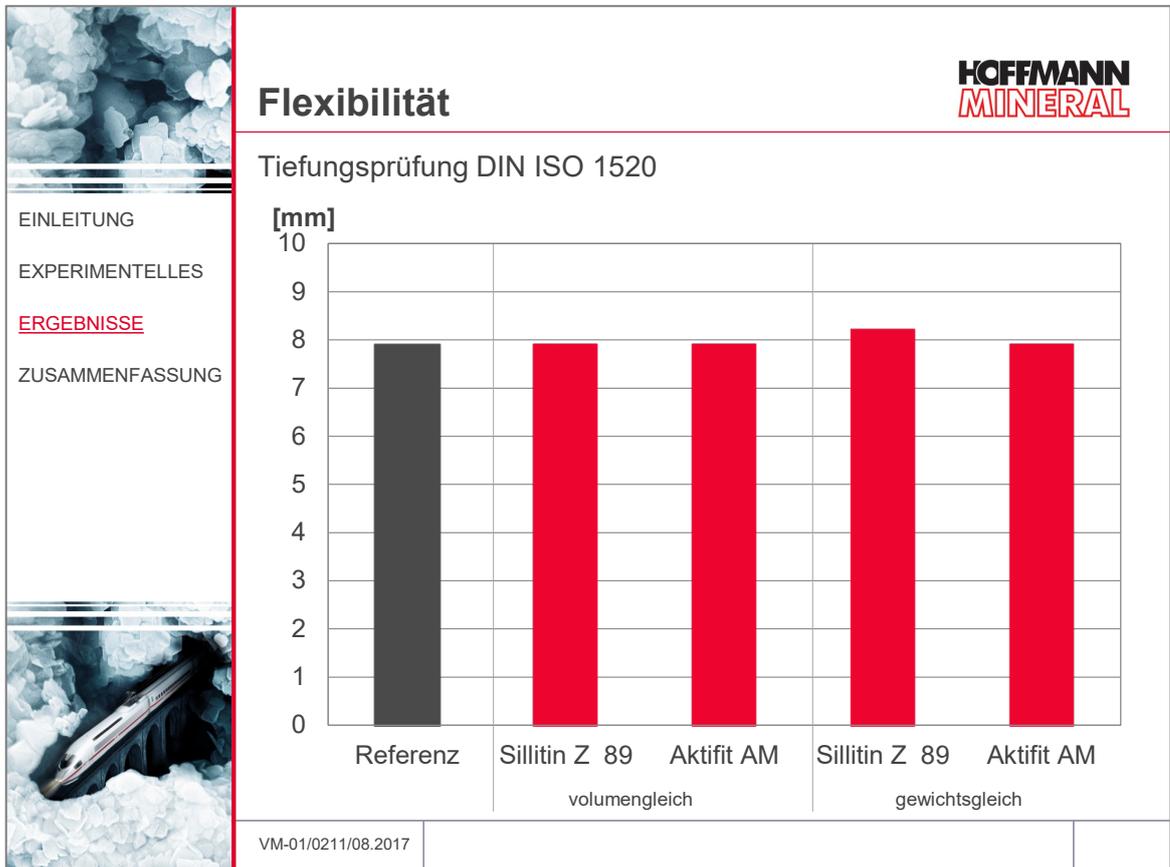


Abb. 14

Um die Flexibilität bei einer schnellen, schlagartigen Verformung zu untersuchen, wurde die Schlagprüfung als Reverse Impact Test nach DIN EN ISO 6272-1 durchgeführt. Dabei wird der Eindringkörper auf die unbeschichtete Rückseite fallen gelassen und die dadurch entstandene Verformung auf der Vorderseite der Beschichtung auf Risse beurteilt. Es ist der Wert angegeben, bei dem gerade keine Risse mehr sichtbar waren.

Beim volumengleichen Füllstoffeinsatz liegt das Niveau gleich der Referenz. Beim gewichtsgleichen Austausch ergeben sich nur geringfügig niedrigere Werte (Abb. 15).

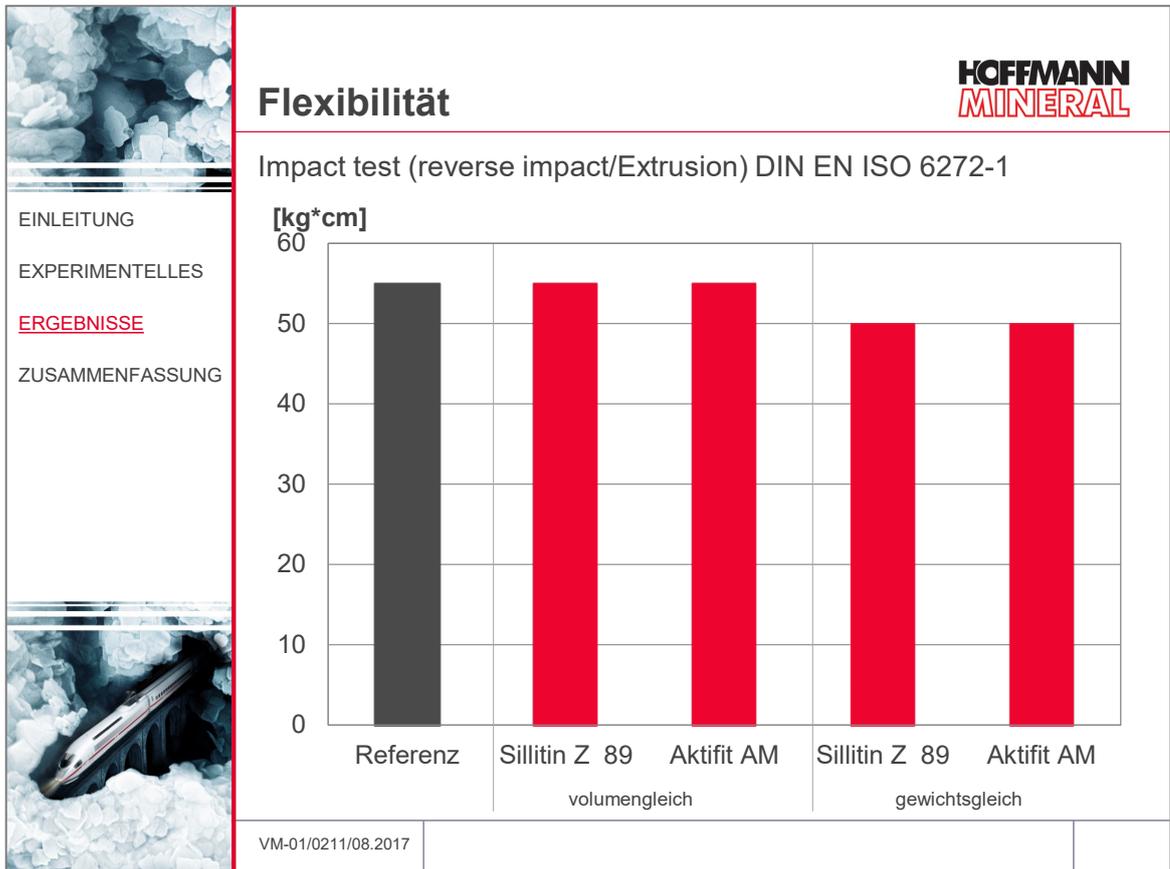


Abb. 15

3.8 Bewitterung

Die künstliche Schnellbewitterung produziert durch kurzwelliges UV Licht und Feuchtigkeit Schäden, die durch Glanz- und Farbänderung sowie Kreidung gemessen werden können. Diese dienen als Faktoren zur Beurteilung der Witterungsbeständigkeit.

Der QUV-B Test mit einem Maximum der Strahlungsintensität bei 313 nm wurde insgesamt 400 Stunden im Zyklus, 4h UV Bestrahlung bei 60°C gefolgt von 4h Betauung bei 50°C, durchgeführt.

Die ermittelte Farbdifferenz delta E ist mit Werten von 0,7 bis 0,9 bei allen Rezepturen vergleichbar gering und somit kein negativer Effekt durch den partiellen Titandioxidaustausch feststellbar.

Betrachtet man die Glanzresultate, so kann im Falle von Aktifit AM sogar teilweise eine Verbesserung der Glanzhaltung verzeichnet werden. Bei dem in *Abb. 16* dargestellten verbleibenden Glanz 60° in Relation zum Ausgangswert liegt es noch auf dem Niveau der Referenz und somit über der nicht kalzinierten sowie unbehandelten Type Sillitin Z 89.

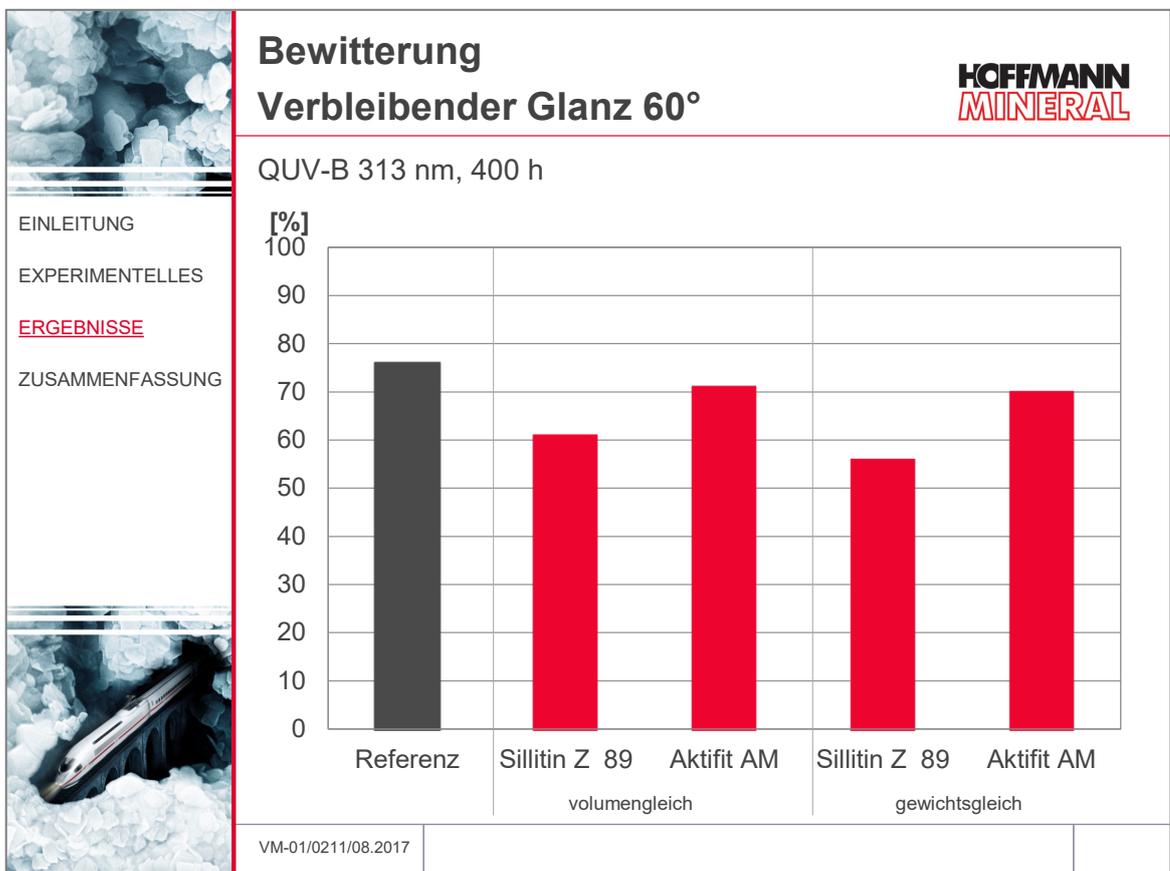


Abb. 16

Bei der deutlich empfindlicheren Messung bei 20° erzielt Aktifit AM sogar leicht höhere Werte als die Referenz mit vollem Titandioxidgehalt und damit auch deutlich bessere als Sillitin Z 89 (Abb. 17).

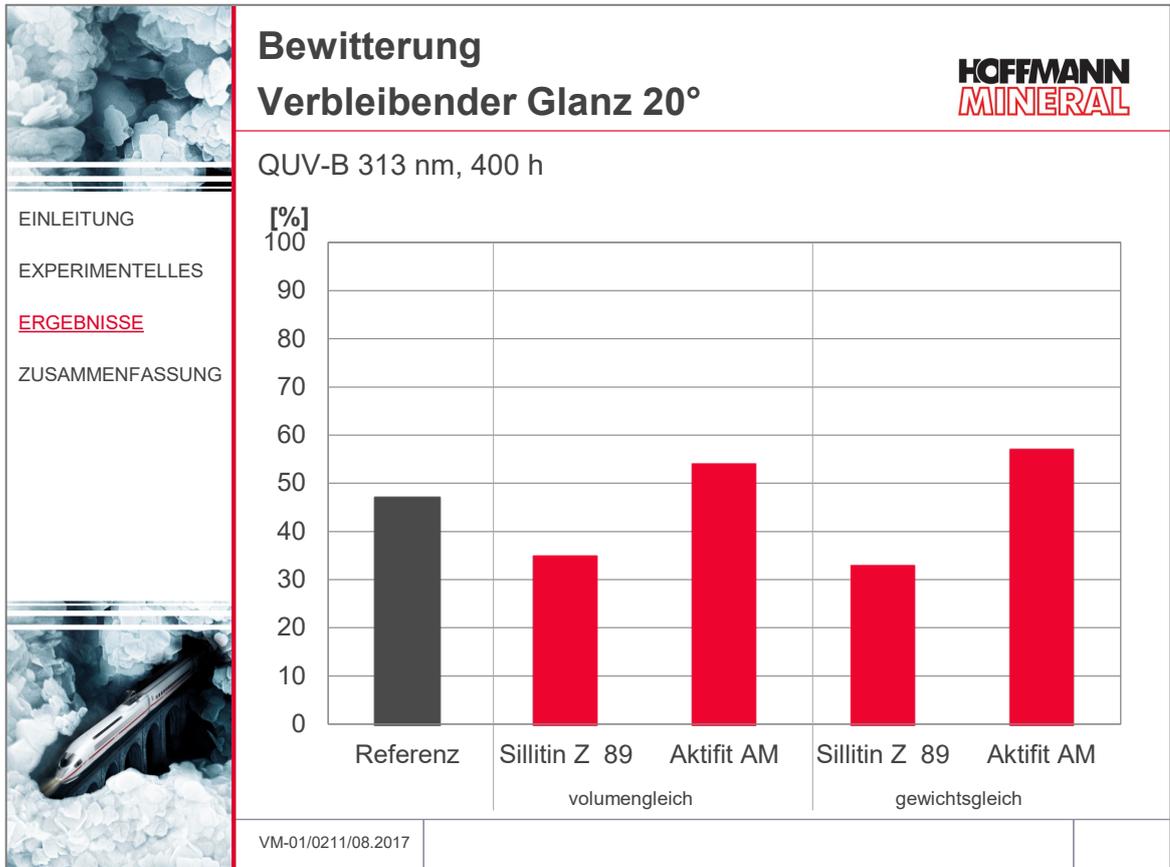


Abb. 17

Die mittels Tesa-Abriss abnehmbaren Pigment- und Füllstoffpartikel wurden als Kreidung bewertet, in dem die Reduzierung der Lichtdurchlässigkeit des Tesafilms gemessen wurde.

Bei allen Beschichtungen zeigten sich nur minimale Trübungen des Tesafilms von deutlich unter 5 %, was als ohne Kreidung bewertet werden kann. Erst ab 10 % würde man von einer geringen Kreidung sprechen.

Trotzdem deutet sich auch hier an, dass Sillitin Z 89 etwas mehr Änderung bedingt als Aktifit AM, das wieder vergleichbar zur Referenz auf sehr niedrigem Niveau abschneidet (Abb. 18).

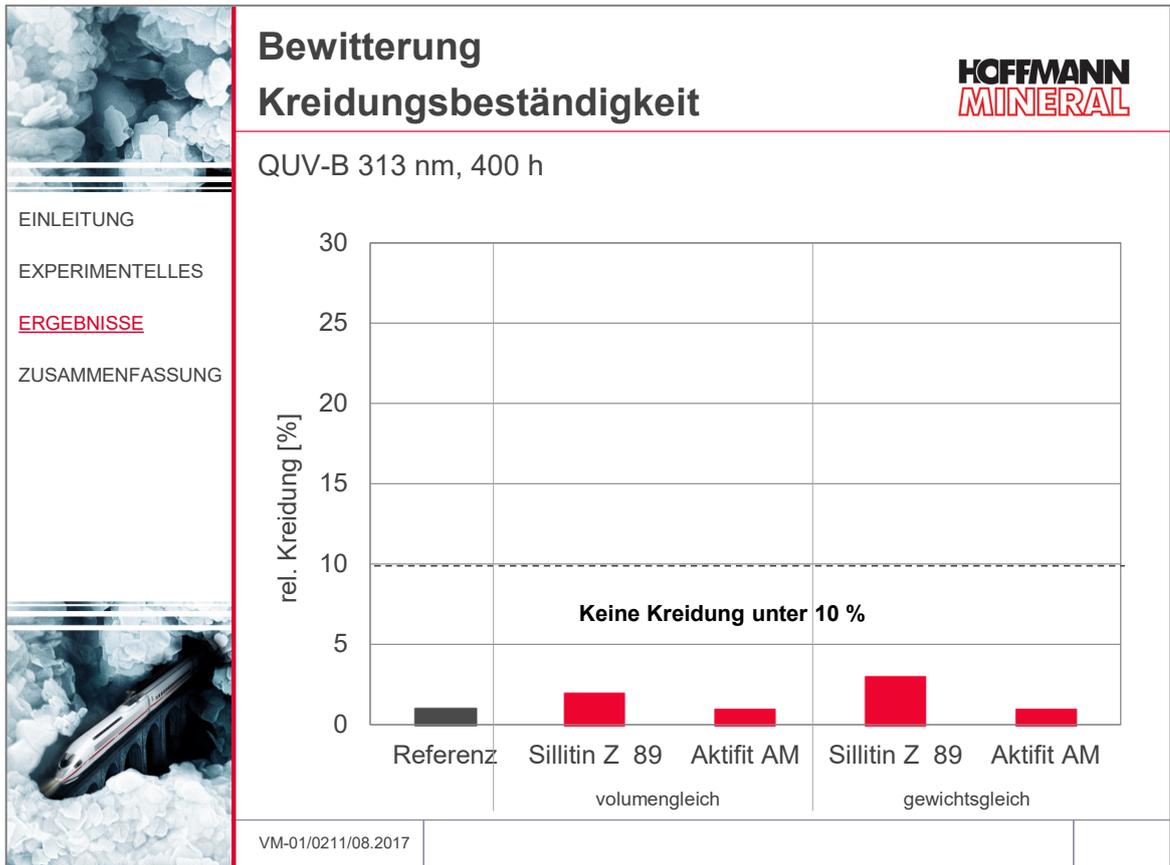


Abb. 18

4 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Erfahrungen aus anderen Einsatzgebieten der Neuburger Kieselerde und den Ergebnissen dieser Top Coat Untersuchung kann eine Teilsubstitution von 20 % Titandioxid empfohlen werden. Die optischen und mechanischen Eigenschaften werden mindestens beibehalten, einige davon durch den Füllstoffeinsatz sogar verbessert!

Werden 20 % Titandioxid durch

Sillitin Z 89 ersetzt, so:

- wird der Glanz sehr geringfügig reduziert
- erhält man einen leichten Gelbstich (mit Silfit Z 91 vermeidbar)
- bleibt die Helligkeit L* und damit die vergleichbare Deckkraft erhalten
- + **ist ein Trend zu höherer Härte erkennbar**
- + **erhält man eine sehr kostengünstige Formulierung**

Aktifit AM ersetzt, so:

- wird der Glanz geringfügig reduziert
- bleibt die Helligkeit L* und damit die vergleichbare Deckkraft erhalten
- ist die Farbneutralität gewährleistet
- erhält man eine sehr gute Wetterbeständigkeit
- + **wird die Härte moderat erhöht**
- + **kann die Kratzfestigkeit verbessert werden**
- + **erhält man eine kostengünstige Formulierung**

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