

Kalzinierte Neuburger Kieselerde als partieller Titandioxidersatz in 2K PU Decklack weiß

Verfasser: Barbara Mayer
Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Basisrezeptur
 - 2.2 Rezepturvarianten
 - 2.3 Füllstoffe und Kennwerte
 - 2.4 Präparatives

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Rheologie
 - 3.2 Farbe
 - 3.3 Kontrastverhältnis
 - 3.4 Glanz
 - 3.5 Glanzschleier
 - 3.6 Einsparpotential Formulierungskosten

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Titandioxid ist das wohl am meisten diskutierte Weißpigment. Dabei geht es um Verfügbarkeit und Lieferengpässe oder die für Verarbeiter schwer kalkulierbare Preisgestaltung der Pigmenthersteller. Die Kennzeichnungspflicht und die somit erschwerte Handhabung in der Produktion sind eine weitere Herausforderung für die Farben- und Lackhersteller. Dennoch ist es für die Produzenten aufgrund seiner hohen Deckkraft, welche kein anderes Weißpigment bei gleicher Einsatzmenge erreicht und die besonders für helle, dekorative Anwendungen nötig ist, unverzichtbar.

Ziel eines jeden Produzenten ist es deshalb Titandioxid so gut wie möglich zu dispergieren, um so wenig wie möglich davon einsetzen zu müssen. Auch wird nach Alternativen gesucht um die Titandioxidkonzentration in den Farben und Lacken möglichst gering zu halten. Eine Möglichkeit besteht darin, einen Teil des Pigments durch einen geeigneten Spacer-Füllstoff zu ersetzen.

Der hier vorgestellte Bericht folgt diesem Ziel und soll aufzeigen, wie durch Kalzinierte Neuburger Kieselerde (KNKE) ein Teil des Titandioxids, bei gleichbleibenden Eigenschaften des Lackes, ersetzt werden kann.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

Die Untersuchung wurde in einem lösemittelhaltigen zwei Komponenten Polyurethanlack durchgeführt. In Abb. 1 sind die Bestandteile der Komponenten A und B der Kontrollrezeptur zu sehen. Die Rezeptur basiert auf einer Empfehlung von Covestro, jedoch wurde als Dispergiermittel Disperbyk 118 und als Polyesterpolyol Desmophen 680 BA gewählt. Die Rezeptur enthält 29,6 % Titandioxid ohne zusätzlichen Füllstoff, nur 0,18 % einer hydrophoben, pyrogenen Kieselsäure zur Unterstützung des Rheologieadditivs Bentone. Das stöchiometrische Verhältnis Polyol zu Isocyanat liegt bei 1.

HOFFMANN MINERAL				
Basisrezeptur				
<div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> <p>EINLEITUNG</p> <p><u>EXPERIMENTELLES</u></p> <p>ERGEBNISSE</p> <p>ZUSAMMENFASSUNG</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div>			Kontrolle	
	Komponente A	Desmophen 680 BA	Polyesterpolyol	35,38
		Borchi Gol OL 31	Oberflächenadditiv	0,73
		Byk 141	Entschäumer	0,37
		Tinuvin 292 (50% in Xylol)	Lichtschutzmittel	0,73
		Dabco 33-LV (10% in Butylacetat)	Katalysator	3,71
		Bentone 38 (10% in Solvent Naphta 100 : Anti Terra U = 85:5)	Rheologieadditiv	2,60
		Disperbyk 118	Dispergieradditiv	0,74
		Aerosil R 972	Rheologieadditiv, hydrophobe, pyrogene Kieselsäure	0,18
		Titandioxid	Pigment, Rutil	29,60
	Methoxypropylacetat / Butylacetat 1:1		Lösemittel	14,39
	Komp. B	Desmodur ultra N 3390 BA	Polyisocyanat	9,83
		Methoxypropylacetat	Lösemittel	1,74
Summe			100,00 %	
VM-0/0620/06.2020				

Abb. 1

2.2 Rezepturvarianten

Das Schema zur Einführung von Neuburger Kieselerde als Ersatz für Titandioxid und Rheologieadditiv hydrophober Kieselsäure wird in *Abb. 2* dargestellt. Die ursprüngliche Titandioxidkonzentration der Kontrollrezeptur wurde relativ um 10 % und 20 % gewichtsgleich reduziert, was zu einem Gehalt von 26,64 % und 23,68 % führte und durch Silfit Z 91 ausgeglichen wurde. Mit Aktifit PF 111 wurden ebenfalls 20 % des Titandioxids gewichtsgleich ersetzt. In einem weiteren Ansatz wurden 30 % Titandioxid volumengleich ersetzt, dadurch verbleiben noch 20,72 Teile Titandioxid in der Rezeptur. Aufgrund des volumengleichen Ansatzes und des Dichteunterschieds beträgt der Gehalt von Aktifit PF 111 nur 5,63 Teile. In beiden Varianten wurde die hydrophobe Kieselsäure vollständig weggelassen, deren Aufgabe vom Aktifit PF 111 übernommen werden soll.

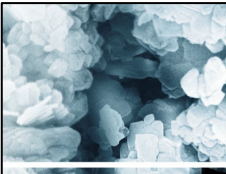


		Rezepturvarianten			HOFFMANN MINERAL								
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	<table border="1"> <tr> <td>Aerosil R 972</td> <td>Rheologieadditiv</td> <td>0,18</td> </tr> <tr> <td>Titandioxid</td> <td>Pigment, Rutil</td> <td>29,60</td> </tr> </table>		Aerosil R 972	Rheologieadditiv	0,18	Titandioxid	Pigment, Rutil	29,60	+ Kalzinierte Neuburger Kieselerde 				
	Aerosil R 972	Rheologieadditiv	0,18										
	Titandioxid	Pigment, Rutil	29,60										
			gewichtsgleich		volumengleich								
			- 10 % TiO ₂	- 20 % TiO ₂	- 30 % TiO ₂								
				ohne hydrophobe Kieselsäure									
Aerosil R 972		0,18	0,18	-	-								
Titandioxid		26,64	23,68	23,68	20,72								
Silfit Z 91		2,96	5,92	-	-								
Aktifit PF 111		-	-	5,92	5,63								
VM-0/0620/06.2020													

Abb. 2

Aus *Abb. 3* sind die Gewichtsteile für die einzelnen Rezepturen zu entnehmen. Mit Silfit Z 91 findet ein gewichtsgleicher Ersatz statt und somit ergibt sich als Summe wieder 100 %. Durch Einsparung der Kieselsäure mit Aktifit PF 111 wird die Summe um diesen Anteil verringert. Ein weiterer Grund für die Reduzierung des Gesamtgewichts ist der volumengleiche Austausch unter Berücksichtigung des Dichteunterschieds zwischen Pigment und Aktifit PF 111. Auf partikulären Feststoff bezogen (Titandioxid und Füllstoff) wurden 2,5 % Dispergiermittel Disperbyk 118 eingesetzt. In der letzten Rezeptur kommt es durch volumengleichen Titandioxidersatz zu einer kleineren partikulären Feststoffmenge und deshalb zu einer Reduzierung der Dispergiermittelkonzentration auf 0,66 Gewichtsteile.

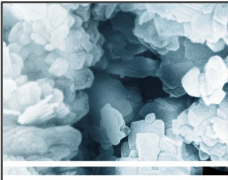
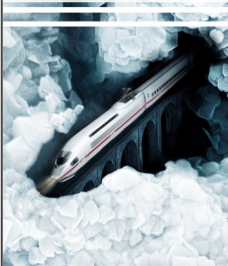
		- 10 % TiO ₂ gewichts- gleich Silfit Z 91	- 20 % TiO ₂ gewichts- gleich Silfit Z 91	- 20 % TiO ₂ gewichts- gleich Aktifit PF 111	- 30 % TiO ₂ volumen- gleich Aktifit PF 111		
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Komponente A	Desmophen 680 BA	35,38	35,38	35,38	35,38	
		Borchi Gol OL 31	0,73	0,73	0,73	0,73	
		Byk 141	0,37	0,37	0,37	0,37	
		Tinuvin 292 (50% in Xylol)	0,73	0,73	0,73	0,73	
		Dabco 33-LV (10% in Butylacetat)	3,71	3,71	3,71	3,71	
		Bentone 38 (10% in Solvent Naphtha 100 / Anti Terra U = 85:5)	2,60	2,60	2,60	2,60	
		Disperbyk 118	0,74	0,74	0,74	0,66	
		Aerosil R 972	0,18	0,18			
		Titandioxid	26,64	23,68	23,68	20,72	
		Silfit Z 91	2,96	5,92			
		Aktifit PF 111			5,92	5,63	
		Methoxypropylacetat / Butylacetat 1:1	14,39	14,39	14,39	14,39	
		Komp. B	Desmodur ultra N 3390 BA	9,83	9,83	9,83	9,83
		Methoxypropylacetat	1,74	1,74	1,74	1,74	
	Summe	100	100	99,82	96,49		
VM-0/0620/06.2020							

Abb. 3

In Abb. 4 sind alle Rezepturen zur besseren Übersicht auf 100 % neu berechnet.

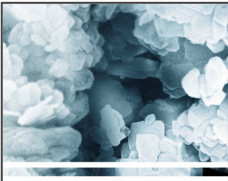

		- 10 % TiO ₂ gewichts- gleich Silfit Z 91	- 20 % TiO ₂ gewichts- gleich Silfit Z 91	- 20 % TiO ₂ gewichts- gleich Aktifit PF 111	- 30 % TiO ₂ volumen- gleich Aktifit PF 111		
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Komponente A	Desmophen 680 BA	35,38	35,38	35,45	36,67	
		Borchi Gol OL 31	0,73	0,73	0,73	0,76	
		Byk 141	0,37	0,37	0,37	0,38	
		Tinuvin 292 (50% in Xylol)	0,73	0,73	0,73	0,76	
		Dabco 33-LV (10% in Butylacetat)	3,71	3,71	3,72	3,85	
		Bentone 38 (10% in Solvent Naphtha 100 / Anti Terra U = 85:5)	2,60	2,60	2,60	2,69	
		Disperbyk 118	0,74	0,74	0,74	0,68	
		Aerosil R 972	0,18	0,18			
		Titandioxid	26,64	23,68	23,72	21,47	
		Silfit Z 91	2,96	5,92			
		Aktifit PF 111			5,93	5,84	
		Methoxypropylacetat / Butylacetat 1:1	14,39	14,39	14,42	14,91	
		Komp. B	Desmodur ultra N 3390 BA	9,83	9,83	9,85	10,19
		Methoxypropylacetat	1,74	1,74	1,74	1,80	
	Summe	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %		
VM-0/0620/06.2020							

Abb. 4

2.3 Füllstoffe und Kennwerte

In Abb. 5 sind die typischen Pulverkennwerte des Titandioxids und der Füllstoffe aufgeführt. Beim Titandioxid handelt es sich um die Rutilkristallform, welches mit Aluminium-, Silicium- und Zirkonoxid nachbehandelt ist. Die mittlere Korngröße d_{50} liegt mit $0,2 \mu\text{m}$ im typischen Bereich von Pigmenten mit hohem Deckvermögen. Es ist mit 98 im L^* - Wert sehr hell, liegt aber mit einem b^* - Wert von 2,6 relativ weit im gelben Bereich.

Die Kalzinierte Neuburger Kieselserde entsteht durch einen thermische an die Klassische Neuburger Kieselserde nachgeschalteten Prozess. Das daraus gewonnene Produkt Silfit Z 91 weist eine hohe Helligkeit mit einem L^* - Wert von 95 auf. Hohe Farbneutralität ist mit einem b^* - Wert von nur 1 gegeben. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} liegt bei $2 \mu\text{m}$. Durch Oberflächenbehandlung mit einer alkyl-funktionellen Gruppe entsteht das hydrophobe Produkt Aktifit PF 111. Es bringt weitgehend dieselbe Farb- und Kornverteilung wie sein Basisprodukt mit und kann zusätzlich zur Rheologiesteuerung eingesetzt werden. Die Dichte von Titandioxid ist mit $4,1 \text{ g/cm}^3$ relativ hoch, während die der Neuburger Kieselserdeprodukte mit $2,6 \text{ g/cm}^3$ deutlich niedriger liegt, was bei einem volumengleichen Pigmentersatz eine Gewichtsreduzierung des Feststoffpakets bedeutet.

		HOFFMANN MINERAL		
		Füllstoffe und Kennwerte		
		Titandioxid	Silfit Z 91	Aktifit PF 111
EINLEITUNG				
<u>EXPERIMENTELLES</u>				
ERGEBNISSE				
ZUSAMMENFASSUNG				
	Farbe L^*	98,1	95	94
	Farbe a^*	-0,3	-0,1	-0,2
	Farbe b^*	2,6	1	1
	Korngröße $d_{50} [\mu\text{m}]$	0,2	2	2
	Korngröße $d_{97} [\mu\text{m}]$	0,8	10	10
	Dichte [g/cm^3]	4,1	2,6	2,6
	Oberflächen- behandlung	Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 Nachbehandlung	---	alkyl- funktionalisiert, hydrophob
VM-0/0620/06.2020				

Abb. 5

2.4 Präparatives

Die Bedingungen zur Herstellung und Applikation der Lacke sowie Konditionierung der Bleche vor den Prüfungen sind aus *Abb. 6* zu entnehmen.

Die Herstellung der Lacke erfolgte an einem Dissolver mit adaptierter Perlmühle unter Anreibung mit Glasperlen bei 4,7 m/s für 10 Minuten. Das Volumen an Glasperlen vom Typ „Diamond-Pearls poliert“ mit 2 mm Durchmesser entsprach dem Ansatzvolumen. In der Anreibung waren bis auf das Lösemittel alle Rohstoffe von Komponente A enthalten. Gelagert wurden die Lacke in unbeschichteten Dosen bei Raumtemperatur. Komponente B wurde vor der Applikation durch verteilendes Mischen frisch hergestellt.

Nach 14 Tagen Lagerung erfolgte die Applikation mit einem Raketel bei Spalthöhe 360 µm auf kalt gewalztem Stahl vom Typ Q-Panel R 48. Dafür wurden die Komponenten im entsprechenden Verhältnis homogen vermischt. Die resultierende Trockenschichtdicke lag bei ca. 120 µm oder wie angegeben.

Die optischen Eigenschaften wurden nach 2 Tagen Konditionierung bei 23°C und 50 % relativer Feuchte bestimmt.

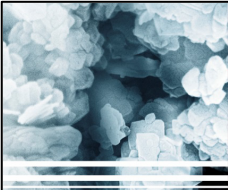
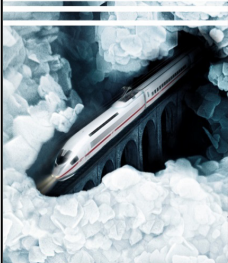
 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	HOFFMANN MINERAL	
	<h3>Präparatives</h3>	
	Herstellung	Anreibung mit Glasperlen am Dissolver mit adaptierter Perlmühle: 10 min bei 4,7 m/s
	Applikation	Nach 14 d Reifezeit Substrat: kaltgewalzter Stahl, Q-Panel Typ R 48 Rakel: Spalthöhe 360 µm Trockenschichtdicke: ~ 120 µm, oder wie angegeben
Konditionierung	Trocknungsbedingungen 2 Tage bei 23 °C / 50 % relative Feuchte	
VM-0/0620/06.2020		

Abb. 6

3 Ergebnisse

3.1 Rheologie

Die Viskosität wurde mit einem Rheometer MCR 300 der Firma Anton Paar und Zylindersystem CC27 nach 28 Tagen Lagerung gemessen. Wie in *Abb. 7* zu sehen wurde bei niedriger und hoher Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bzw. 100 s^{-1} ausgewertet. Der Austausch von Titandioxid durch Silfit Z 91 hat keinen Einfluss auf die Viskosität. Wird Aktifit PF 111 als Titandioxidersatz verwendet und die Rheologie unterstützende Kieselsäure weggelassen, so wird der Strukturaufbau, wie an den Werten der Viskosität bei geringer Scherrate zu sehen, vom Füllstoff übernommen.

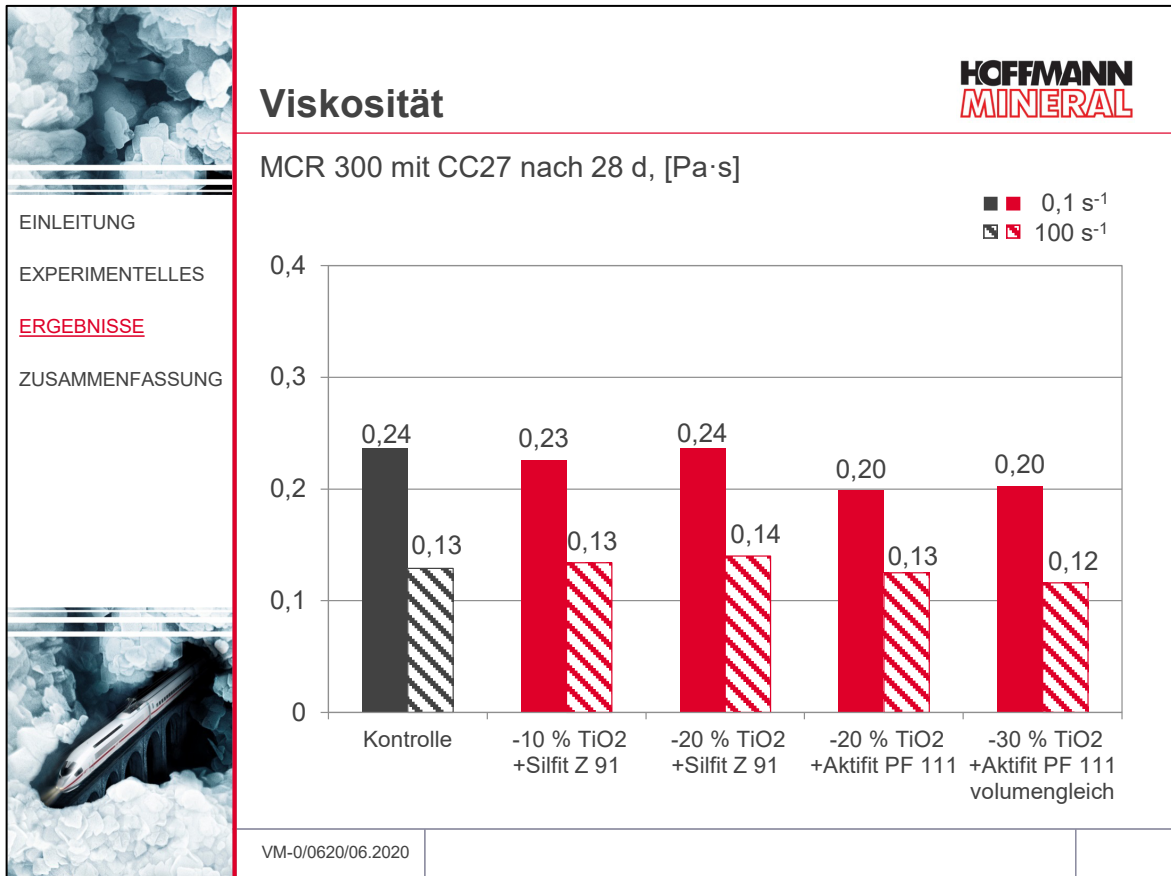


Abb. 7

3.2 Farbe

Die Farbe, siehe *Abb.8*, wurde mit Geometrie $d/8^\circ$ und Normlichtart D65 gemessen. Durch Titandioxidersatz sinkt die Helligkeit L^* geringfügig, jedoch nicht unter 97. Der a^* - Wert, repräsentierend für den rot / grün Anteil, bleibt unverändert. Der b^* - Wert, stellvertretend für den gelb / blau Anteil, wird mit Silfit Z 91 und Aktifit PF 111 etwas verringert. Je niedriger der b^* - Wert ist, also der Anteil blau in der Farbe zu nimmt, desto weißer wird eine Oberfläche empfunden. Bei der visuellen Beurteilung kann die etwas geringere Helligkeit L^* mit Silfit Z 91 und Aktifit PF 111 durch den niedrigeren b^* -Wert ausgeglichen werden, was zu einem bläulichen weiß führt.

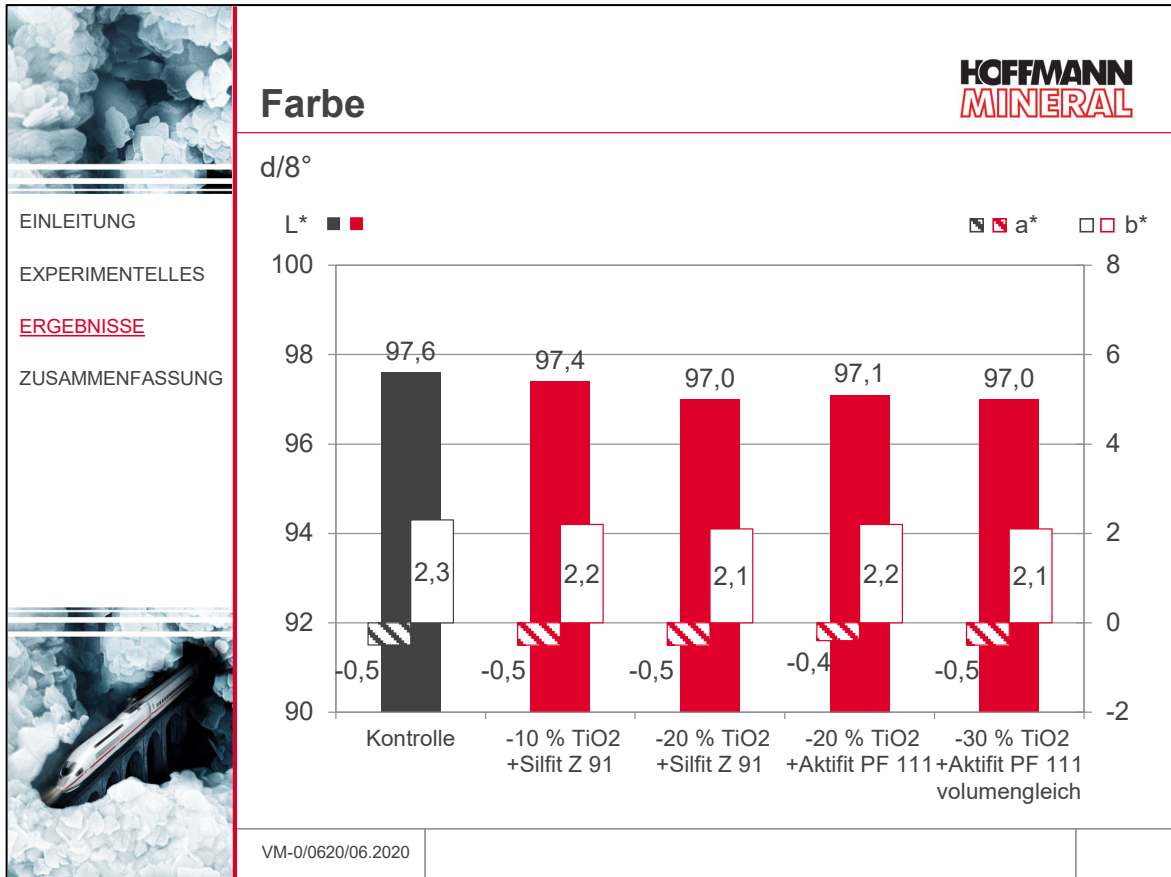


Abb. 8

3.3 Kontrastverhältnis

Durch Messung des Normfarbwerts Y der Beschichtung mit einem Spektralfotometer auf den schwarzen und weißen Flächen eines Kontrastkartons wird das Kontrastverhältnis ermittelt. Dazu wird der Quotient aus Y schwarz zu Y weiß, multipliziert mit 100 berechnet. Dieser Wert gibt das Kontrastverhältnis in Prozent an. Bei einem Kontrastverhältnis größer 98 % wird eine Beschichtung als deckend bewertet. Alle in *Abb. 9* dargestellten Rezepturen erreichen bei einer Trockenschichtdicke von 70 μm ein Kontrastverhältnis größer 98 %, was auf ein ähnliches Deckvermögen hindeutet. Dabei zeigt sich nur die Variante mit 30 % Titandioxidsatz geringfügig um rund einen halben Prozentpunkt niedriger, alle anderen Rezepturen erreichen sehr ähnliche Werte im Bereich der Genauigkeit der Methode.

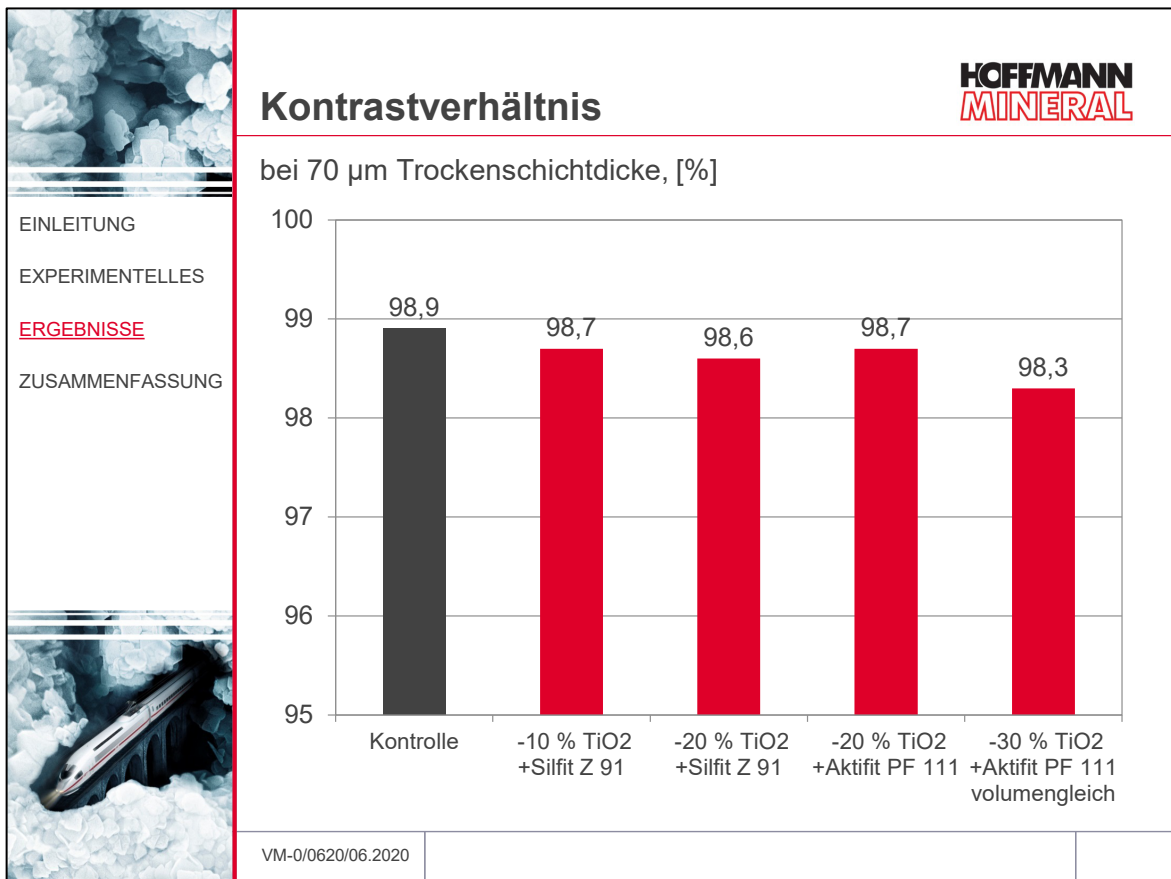


Abb. 9

3.4 Glanz

Der in *Abb. 10* gezeigte Glanz wurde mit einem micro-TRI-gloss Messgerät der Firma BYK bestimmt. Hochglänzende Beschichtungen werden üblicherweise im 20° Glanz ausgewertet. Alle Rezepturen sind mit größer 90 Glanzeinheiten hochglänzend. Die 93 Glanzeinheiten bei 20 % Titandioxidersatz durch Silfit Z 91 gegenüber der Kontrolle mit 95 GU sind messtechnisch erfassbar, mit dem menschlichen Auge aber nicht zu unterscheiden. Alle Aktifit PF 111 enthaltende Formulierungen weisen exakt den gleich hohen Glanzwert auf wie die Kontrollformulierung mit vollem Titandioxidgehalt. Dabei dürfte sich die Abwesenheit der Kieselsäure zusätzlich positiv auf den Glanz auswirken.

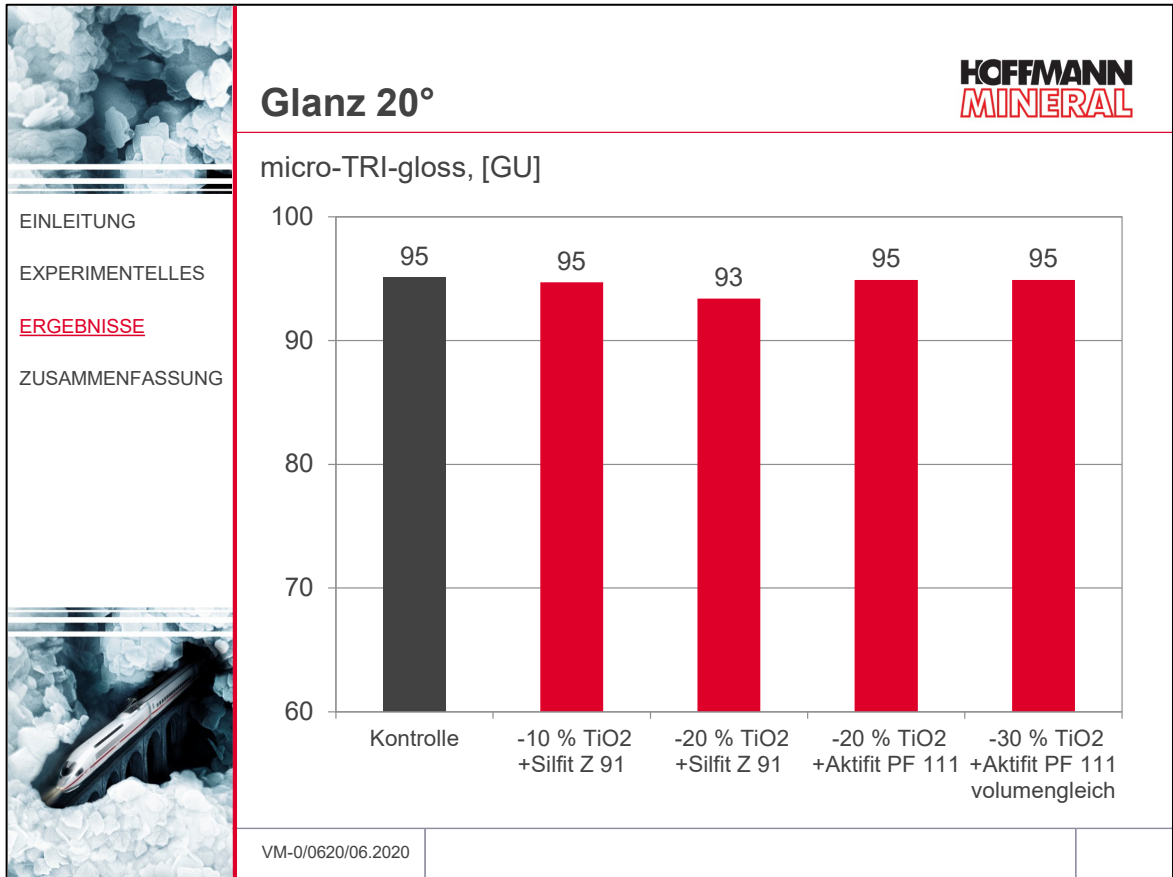


Abb. 10

3.5 Glanzschleier

Diffuses Streulicht neben der gerichteten Reflexion des 20° Glanzes wird als Glanzschleier oder Haze bezeichnet. Glanzschleier kann das klare Spiegelbild einer Oberfläche trüben. Deshalb wurde zum Beurteilen der Oberflächenqualität des Decklacks der Glanzschleier mit einem micro-haze Gerät der Firma BYK gemessen. Die Resultate sind in *Abb. 11* zu sehen. Die erhaltenen Werte sind für alle Rezepturen als sehr gut zu bewerten. Ein Unterschied ist, wie beim Glanz 20°, nur messtechnisch erkennbar, jedoch nicht mit Auge unterscheidbar. Auch hier wird eine klarere Oberfläche durch Weglassen der Kieselsäure und Einsatz von Aktifit PF 111 erreicht. Der tendenziell negative Einfluss der Kieselsäure auf Glanz und Glanzschleier kann somit weitgehend bestätigt werden.

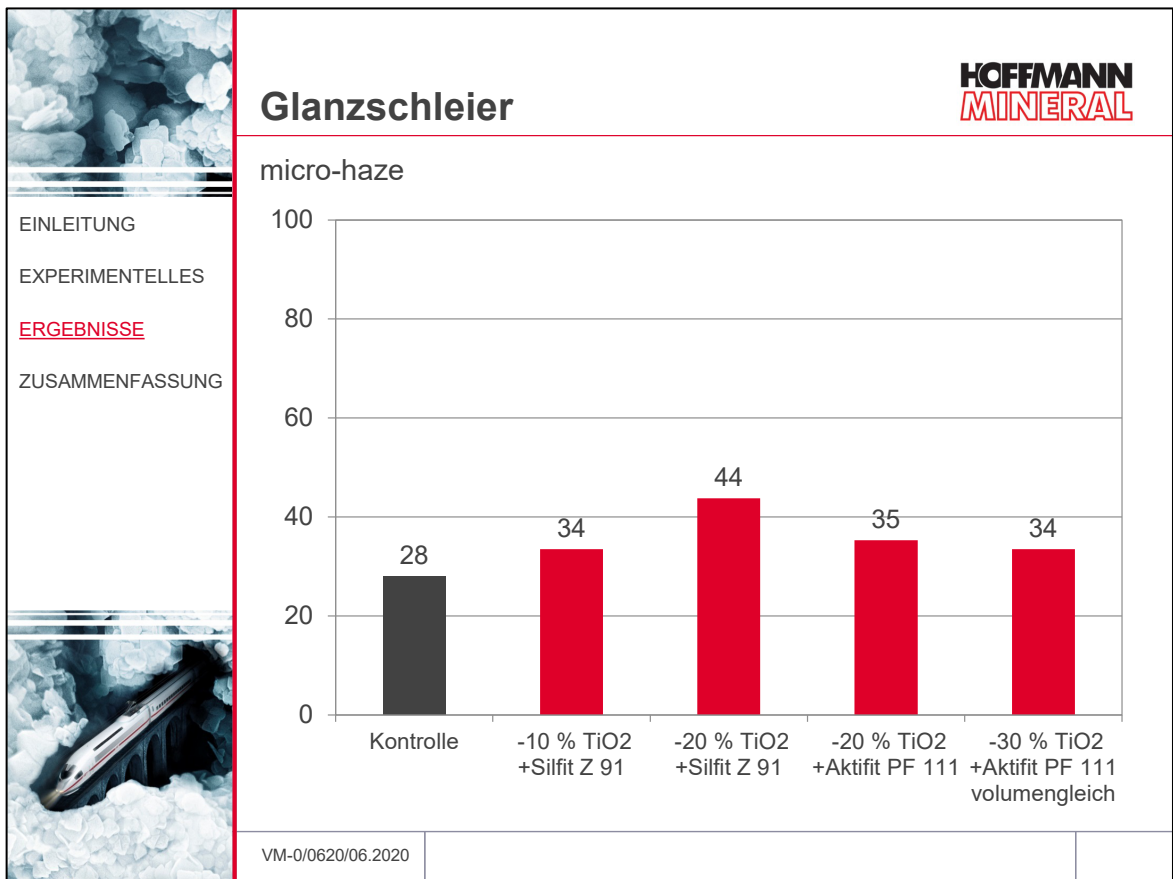


Abb. 11

3.6 Einsparpotential Formulierungskosten

Durch das Reduzieren von Titandioxid können die Formulierungskosten gesenkt werden. Die in Abb. 12 gezeigten Werte wurden auf Basis der Rohstoffkosten in Deutschland für 2020 berechnet. Als Bezugsgröße wurde die Kontrollformulierung gesetzt. Wird Titandioxid reduziert, so kann bei 10 %igem Ersatz durch Silfit Z 91 eine Ersparnis von bis zu 1,8 %, bezogen auf das Volumen, erreicht werden. Mit 20 % Ersatz erhöht sich die Ersparnis auf 3,5 %. In den Ansätzen mit Aktifit PF 111 und den Verzicht auf die pyrogene Kieselsäure werden bei 20 %igem Ersatz 3,1 %, bei 30 %igem volumengleichen Ersatz sogar 4,1 % Ersparnis gegenüber der Kontrollrezeptur erreicht.

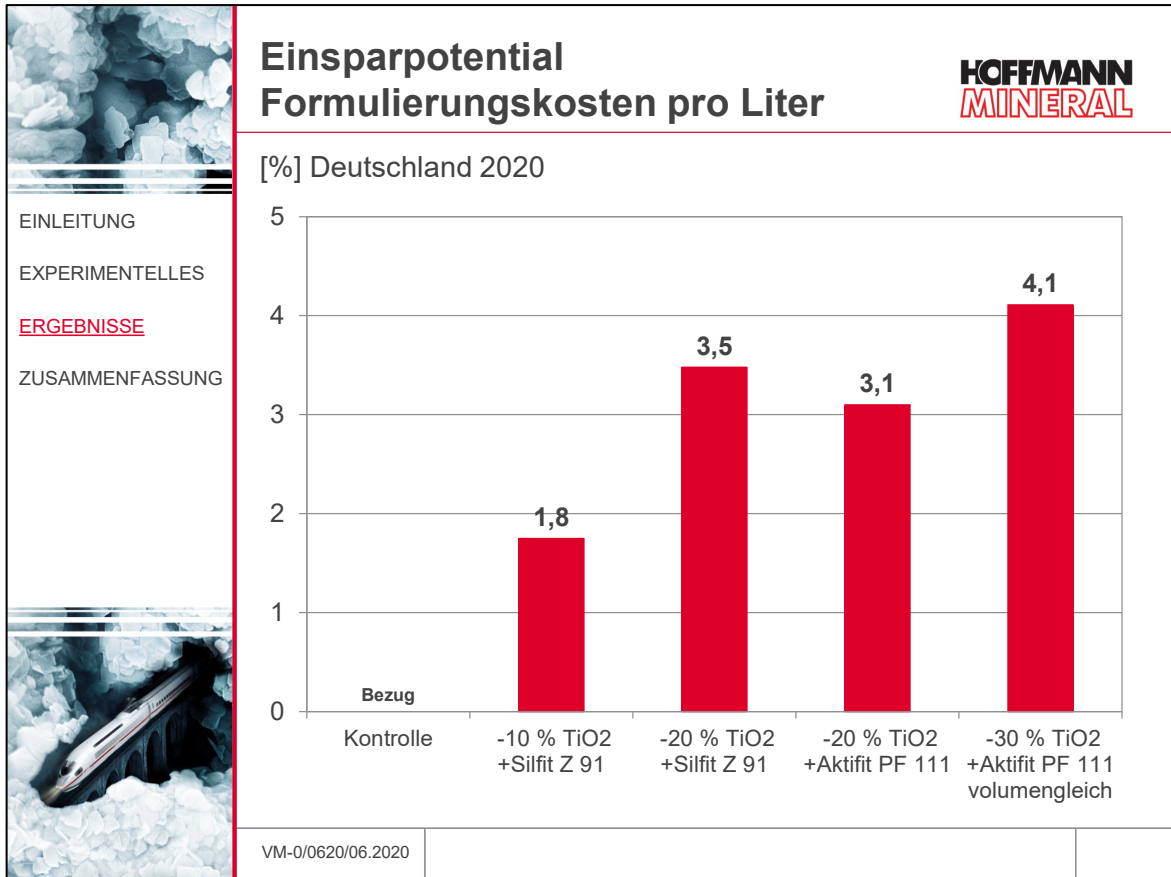


Abb. 12

4 Zusammenfassung

Wie in dieser Untersuchung am Beispiel eines 2K PU Decklacks gezeigt kann durch Kalzinierte Neuburger Kieselerde ein Teil des Titandioxids erfolgreich ersetzt werden. Das optisch brillante Erscheinungsbild dekorativer Anwendungen bleibt dabei vollständig erhalten. Durch gezielte Füllstoffauswahl können weitere Eigenschaften positiv beeinflusst werden.

Die Vorteile Kalzinierter Neuburger Kieselerde im Detail:

Silfit Z 91 und Aktifit PF 111

- Sehr hohe Helligkeit und Farbneutralität
- Hohes Kontrastvermögen
- Sehr hoher Glanz
- Sehr niedriger Glanzschleier
- Einsparungspotential Formulierungskosten

Bei Verwendung von Aktifit PF 111 kann auf den Einsatz der hydrophoben, pyrogenen Kieselsäure zur Rheologiesteuerung verzichtet werden, wodurch deren negativer Effekt auf Glanz und Glanzschleier vermieden sowie die Handhabung vereinfacht wird.

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.