

Neuburger Kieselerde

für weiße, lösemittelhaltige

Straßenmarkierungsfarben

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Susanne Reiter

Index

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

1 Einleitung

Vorteile von Neuburger Kieselerde zeigten sich bereits in Untersuchungen von Straßenmarkierungsfarben auf wässriger Basis bezüglich der Erhöhung des Deckvermögens und einer Verbesserung der Abriebfestigkeit.

In dem vorliegenden Bericht wird die Neuburger Kieselerde in einer weißen, lösemittelhaltigen Straßenmarkierungsfarbe geprüft. In der Richtrezeptur waren als Füllstoffe Calciumcarbonat und Talkum sowie als Pigment Titandioxid enthalten. Diese wurden im Folgenden durch Sillitin Z 89 und Sillitin V 88 ersetzt.

Ziel der Untersuchung war es, die Gebrauchseigenschaften zu erhalten bzw. zu verbessern und eine Kostenersparnis durch den Teilersatz von Titandioxid zu erzielen.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

Die in *Abb. 1* dargestellte Richtrezeptur von der Firma DIC Performance Resins (ehemals Reichhold) diente als Grundlage für die Untersuchung. Das grobe Calciumcarbonat (d_{50} 15 μm) blieb in der Rezeptur enthalten und wurde nicht verändert.

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

Basisrezeptur *		HOFFMANN MINERAL		
		Gewichtsteile		
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	Burnock AC 4010 (60 % in BA)	Bindemittel (Styrolacrylat)	200,0	
	Shellsol A	Lösemittel	59,6	
	Luvogel 4	Verdicker	7,3	
	Anti Terra U	Netz-/ Dispergiermittel	5,8	
	Sojalecithin	Netz-/ Dispergiermittel	2,7	
	Titandioxid	Pigment	90,9	
	Talkum 6 μm	Füllstoff	22,7	
	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			958,9
	* von der Firma DIC Performance Resins			
VM-2/0309/09.2012				

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 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.

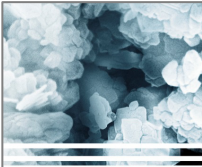


In *Abb. 2* dargestellt sind die Füllstoffkennwerte. Die beiden Kieselerdetypen unterscheiden sich in der Korngröße, wobei Sillitin Z 89 etwas feiner ist. Das NCC steht in den Abbildungen für natürliches Calciumcarbonat, welches eine geringere Ölzahl und eine kleinere spezifische Oberfläche als das Sillitin besitzt. Die Kennwerte von Sillitin und von Talkum sind sehr ähnlich, wobei das Talkum den größeren mittleren Korndurchmesser hat.

		Talkum	Calciumcarbonat fein	Neuburger Kieselerde	
				Sillitin V 88	Sillitin Z 89
Morphologie		lamellar	korpuskular	korpuskular / lamellar	
Dichte	[g/cm ³]	2,8	2,7	2,6	2,6
Korngröße d ₅₀	[µm]	6,4	5,7	3,6	2,0
Korngröße d ₉₇	[µm]	29	24	17	8
Ölzahl	[g/100g]	59	23	45	55
Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]	11,6	2,2	8,3	10,5
VM-2/0309/09.2012					

Abb. 2

Die Farbkennwerte wurden mit einem Farbmessgerät mit Meßgeometrie d/8° und Lichtart D 65 bestimmt. Die Sillitin-Typen und das Talkum besitzen vergleichbare Helligkeiten. Bedingt durch die Eigenfarbe des Sillitins ist ein geringfügiger Gelbstich bemerkbar, der jedoch durch Verwendung der Kalzinierten Neuburger Kieselerde Silfit Z 91 vollständig vermieden werden kann und zusätzlich der Helligkeitswert deutlich erhöht wird.

Typisch für diese Rohstoffgruppe, zeichnen sich die Calciumcarbonate durch besonders hohe Helligkeitswerte aus (Abb. 3).

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Füllstoffe und Kennwerte 			
	Farbe	Talkum	Calciumcarbonat fein	Neuburger Kieselerde
			Sillitin V 88	Sillitin Z 89
X	81	86	81	81
Y	85	91	85	85
Z	92	97	87	86

VM-2/0309/09.2012

Abb. 3

3. Rezepturvariationen

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

- bei der ersten Variante (Vollersatz NCC) die 181,8 Teile des feinen Calciumcarbonats volumengleich durch die Neuburger Kieselerde Sillitin V 88 bzw. Sillitin Z 89 ersetzt.
- bei der zweiten Variante (Teilersatz NCC 50 % und Vollersatz Talkum) die Hälfte des feinen Calciumcarbonats, also 90,9 Teile, und 22,7 Teile des Talkums durch Sillitin V 88 bzw. Sillitin Z 89 ersetzt.
- bei der dritten und letzten Variante (Vollersatz NCC und Teilersatz TiO₂) das feine Calciumcarbonat (181,8 Teile) wie bei der ersten Variante und zusätzlich 20,8 % Titandioxid bei Verwendung von Sillitin V 88 bzw. 23 % Titandioxid bei Sillitin Z 89 durch die Neuburger Kieselerde ersetzt.

Diese Variante sollte beispielhaft die konsequente Nutzung des zu erwartenden besseren Deckvermögens durch die Neuburger Kieselerde aufzeigen.

		HOFFMANN MINERAL			
		Rezepturvariationen			
	Referenz	Vollersatz NCC	Teilersatz NCC (50 %) und Vollersatz Talkum	Vollersatz NCC und Teilersatz TiO ₂ (20,8 % / 23 %)	
EINLEITUNG					
<u>EXPERIMENTELLES</u>					
ERGEBNISSE					
ZUSAMMENFASSUNG					
	Titandioxid	90,9	90,9	90,9	72,0 / 70,0
	Talkum 6 µm	22,7	22,7	-	22,7
	NCC fein, 5 µm	181,8	-	90,9	-
	Sillitin V 88 / Z 89	-	175,1	108,6	187,1 / 188,3
	NCC grob, 15 µm	277,3	277,3	277,3	277,3
	Bindemittel, Additive und Lösemittel	386,2	386,2	386,2	386,2
	Summe	958,9	952,2	953,9	945,3 / 944,5
VM-2/0309/09.2012					

Abb.4

4. Prüfmethode und Ergebnisse

4.1 Farbwerte

Für die Farbmessung wurden die Rezepturen mit einem Filmziehgerät 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. 5 ist die Helligkeit L* aufgetragen. Die Helligkeitswerte der mit Neuburger Kieselerde gefüllten Rezepturen sind tendenziell etwas niedriger.

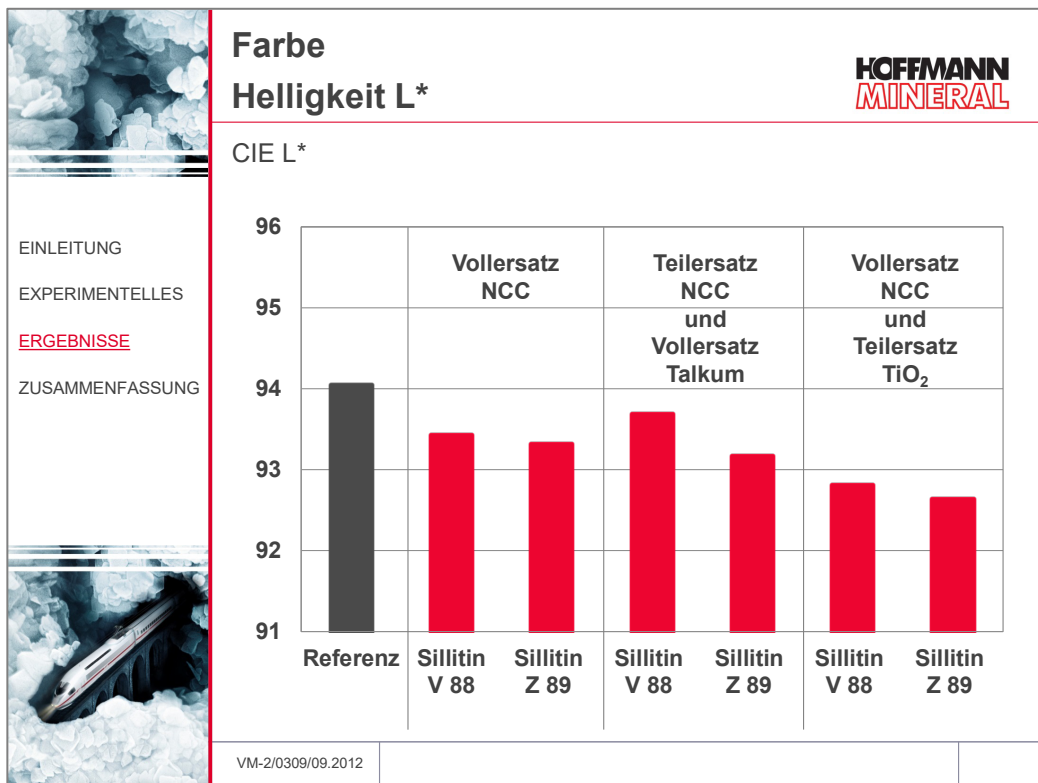


Abb. 5

Der a*-Wert befand sich bei allen Rezepturen zwischen -0,6 und -0,8. Der positive b*-Wert, welcher den Gelbstich widerspiegelt, steigt mit Sillitin etwas an (Abb. 6).

Dies kann jedoch durch den Einsatz des kalzinierten und weißen Silfit Z 91 vermieden und zusätzlich die Helligkeit L* angehoben werden.

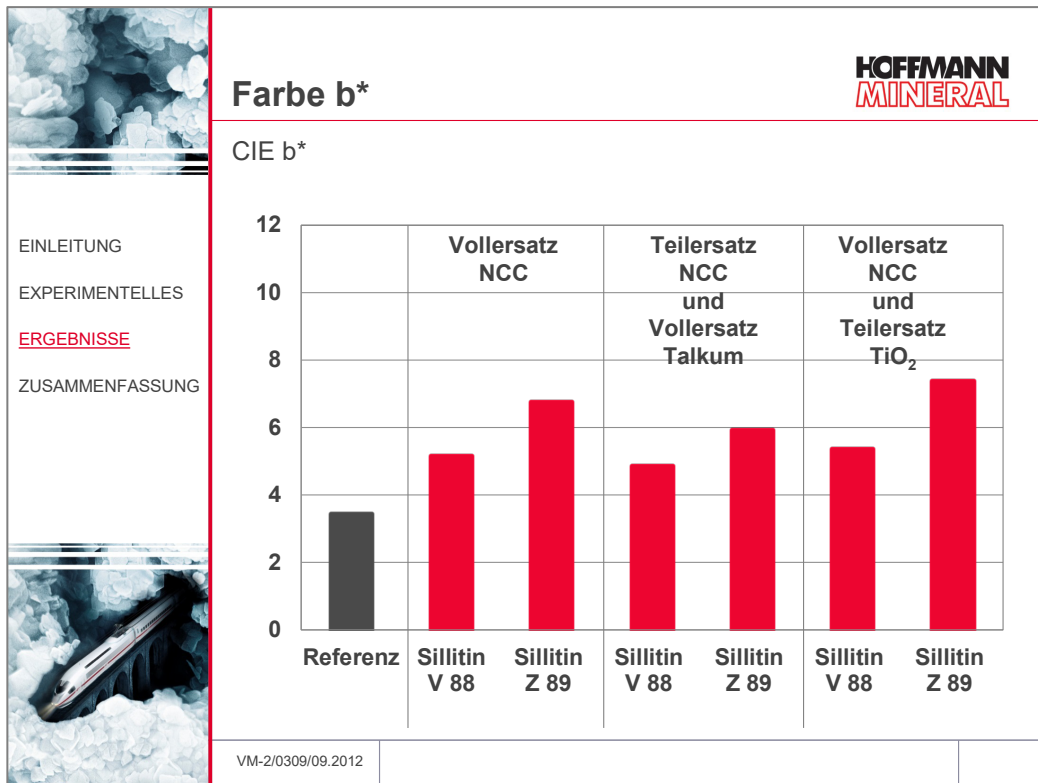


Abb. 6

Aus den ermittelten Werten X, Y und Z 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 Sillitin Z 89. Die Normfarbwertanteile des Teilersatzes Titandioxid liegen trotz stark reduziertem Pigmentanteil sehr nahe dem Vollersatz Calciumcarbonat mit der hohen Titandioxid-Dosierung (Abb. 7).

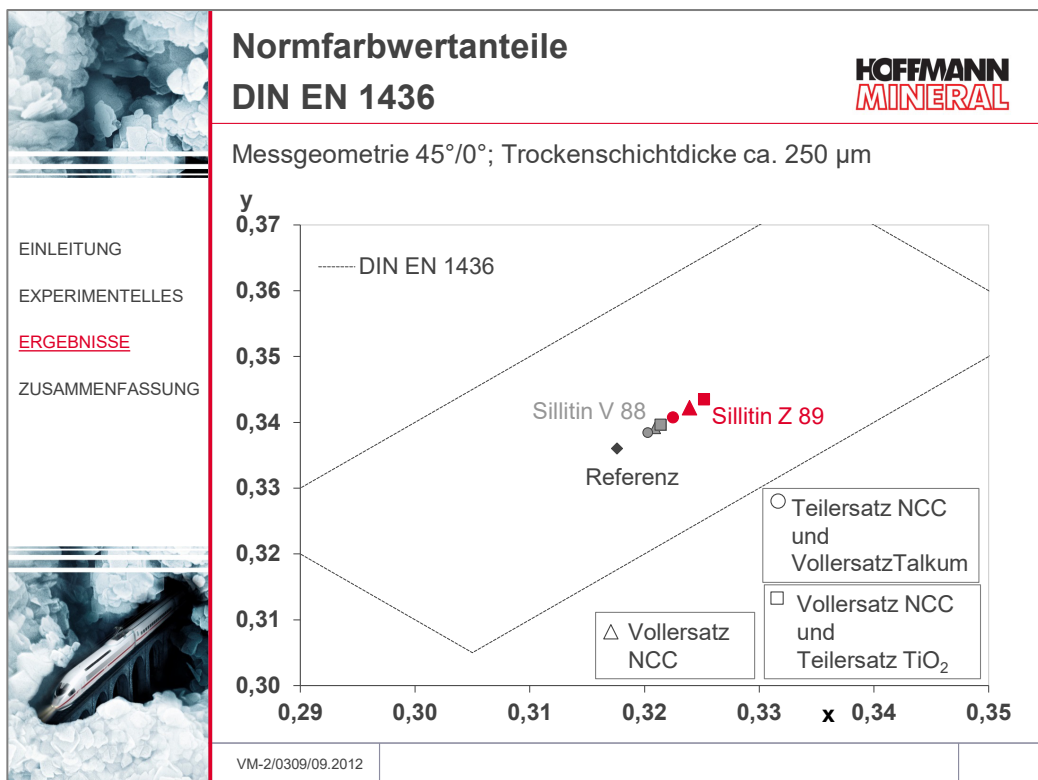


Abb. 7

4.2 Kontrastverhältnis und Deckvermögen

Auf schwarz/weißen Kontrastkartons wurden mit Hilfe eines Filmziehgeräts mit einem Rakel verschiedene Nassschichtdicken appliziert. 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 Vollersatz von Calciumcarbonat ein besseres Deckvermögen als die Referenz. Beim Teilersatz Calciumcarbonat und Vollersatz Talkum wird keine Verbesserung erreicht. Obwohl die Referenz ca. 20 % mehr Pigment enthält als die Rezepturen mit dem Teilersatz Titandioxid, ist das Deckvermögen der mit Sillitin gefüllten Rezepturen mindestens als vergleichbar mit der Referenz zu bezeichnen.

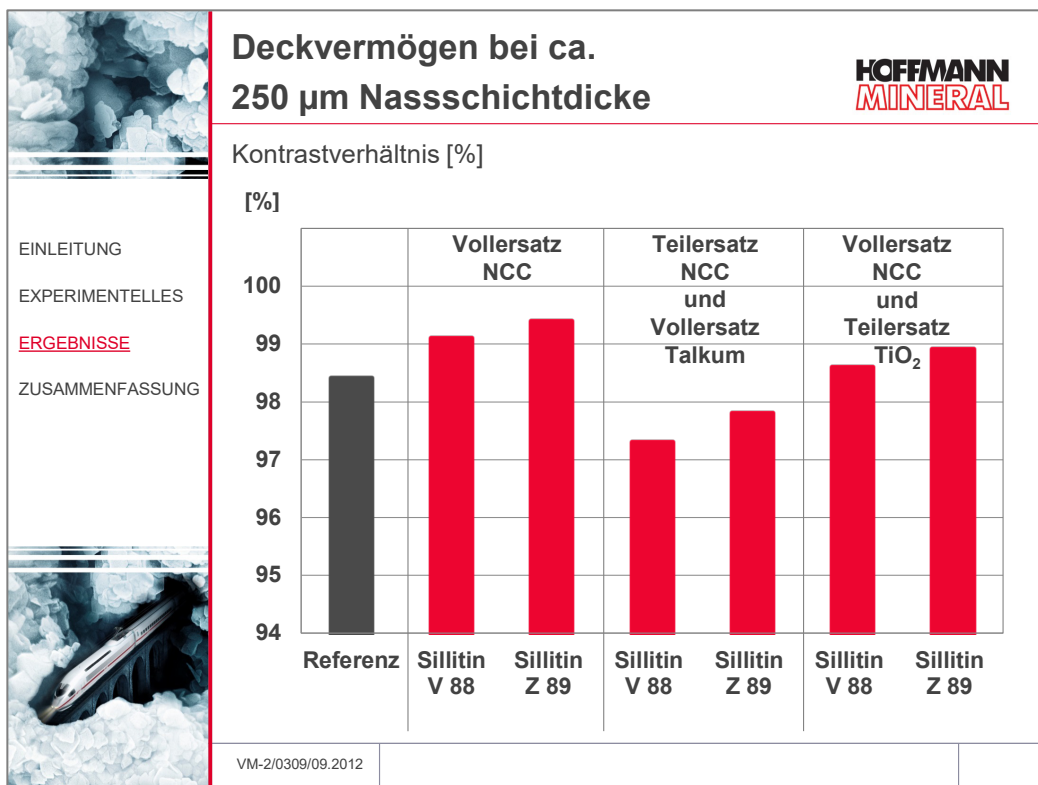


Abb. 8

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 mit der Referenz bei ca. 130 µm. Ersetzt man das Calciumcarbonat ganz, so kann die Trockenschichtdicke stark reduziert werden (bis zu 15 % beim Vollersatz Calciumcarbonat und Teilersatz Titandioxid durch Sillitin Z 89). Dies bestätigt das bessere Deckvermögen der mit Sillitin gefüllten Rezepturen, trotz der Titandioxid-Reduzierung um ca. 20 %.

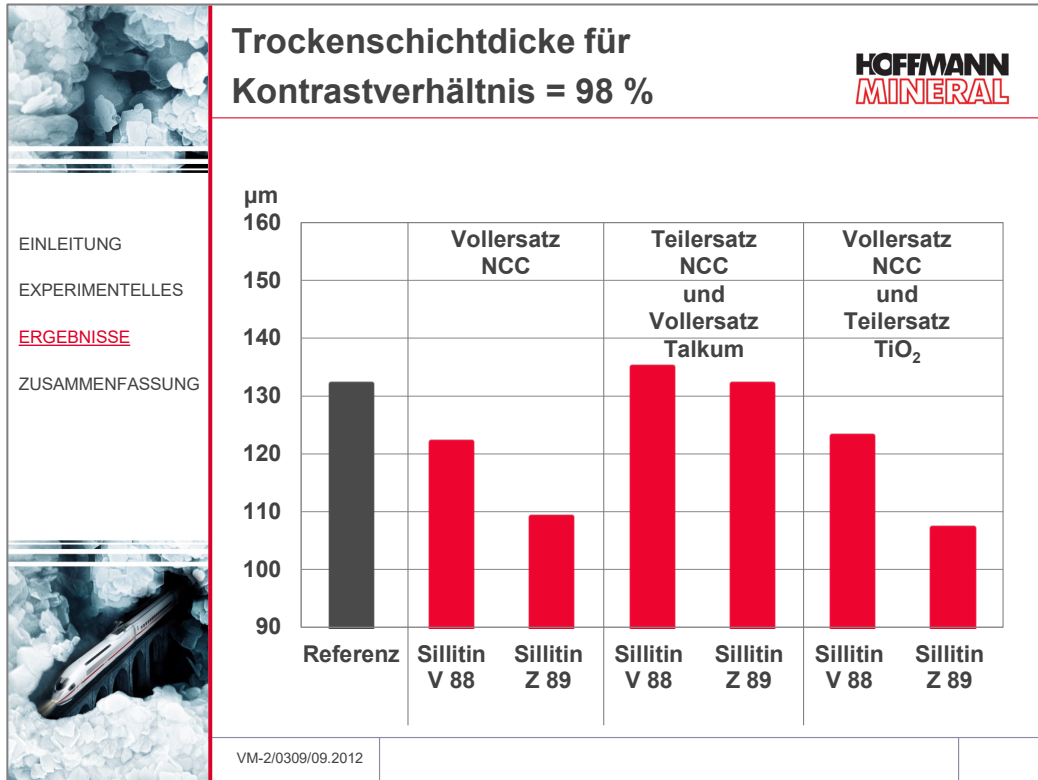


Abb. 9

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

Ein Probeblech wurde mit 600 µm Nassschichtdicke beschichtet. Nach bestimmten Zeitabständen legte man eine Papierscheibe (Ø 26 mm, aus Schreibmaschinenpapier mit 60 - 80 g/m²) auf die Beschichtung und belastete diese für 60 s mit einer Gummischeibe und einem 2 kg Gewicht. Danach wurden die Gummischeibe und das Gewicht abgenommen und das Blech 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 Vollersatz 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.

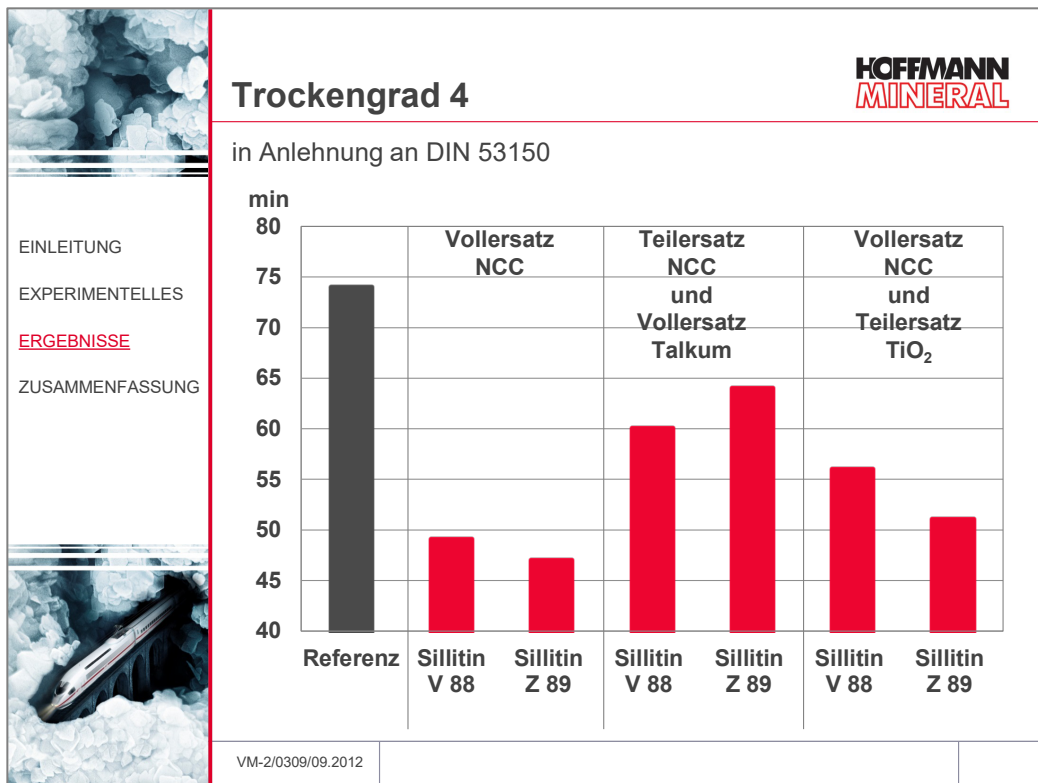


Abb. 10

4.4 Abriebfestigkeit

Für die Abriebprüfung wurden Tabe- 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 *Abb. 11* ist der durchschnittliche Abrieb nach 1000 Umdrehungen in mg, bei einer Belastung der Räder mit 1 kg angegeben.

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

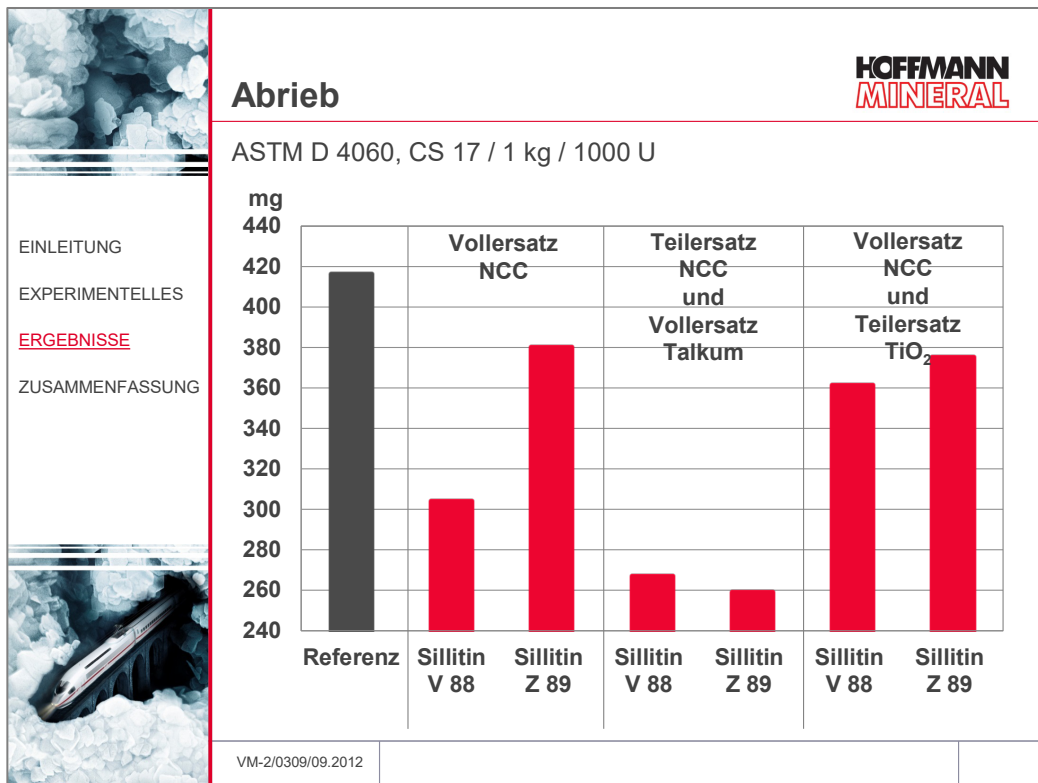


Abb. 11

5. Zusammenfassung und Ausblick

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

- Der Farbraum, den die DIN EN 1436 vorschreibt, wird eingehalten, wobei sich die Farbwerte im Zentrum geringfügig verschieben.
- Das Deckvermögen wird verbessert, so dass entweder geringere Schichtdicke aufgetragen oder Titandioxid weiter reduziert werden kann (Kostensparnis).
- Trotz einem um 20 % und mehr erniedrigten Titandioxidgehalt bleibt das Deckvermögen voll erhalten.
- Die Trockenzeit wird um 10 - 25 min verkürzt, so dass 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 neutralere Farbe und, abhängig von der Füllstoffkombination, besserer Abriebbeständigkeit. Sillitin Z 89 zeichnet sich durch geringeren Verschleiß an den Verarbeitungsgeräten und besseres Deckvermögen aus.

Für hohe Anforderungen an die Farbneutralität ist das in dieser Untersuchung nicht geprüfte neue Silfit Z 91 zu empfehlen, welches durch den Kalzinierprozess heller und farbneutraler ist als die Sillitin-Typen.

In einer Untersuchung auf wässriger Basis konnten bis zu 40 % des Titandioxids mit parallelem Teilaustausch von Calciumcarbonat durch Silfit Z 91 ersetzt werden, ohne dabei an Deckvermögen zu verlieren, aber entsprechende Kostenvorteile zu erzielen. Der Farbort der weißen Markierungsfarbe blieb dabei voll erhalten. Darüber hinaus wurde auch eine Verbesserung der Abriebbeständigkeit erreicht.

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.