

**Reduzierter Titandioxidgehalt:
Neuburger Kieselerde in
Straßenmarkierungsfarben
(wässrig, weiß, Nassschichtdicke 600 µm)**

Verfasser: Susanne Reiter
Hubert Oggermüller

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Basisrezeptur
 - 2.2 Verwendete Füllstoffe und deren Kennwerte
 - 2.3 Herstellung

- 3 Prüfmethoden und Ergebnisse
 - 3.1 Deckvermögen (Kontrastverhältnis)
 - 3.2 Viskosität
 - 3.3 Farbwerte
 - 3.4 Trockenzeit
 - 3.5 Frühregenfestigkeit
 - 3.6 Abriebfestigkeit
 - 3.7 Rohstoffkosten

- 4 Zusammenfassung und Ausblick

1 Einleitung

Vorteile von Neuburger Kieselerde zeigten sich bereits in früheren Untersuchungen lösemittelhaltiger und auch wässriger Straßenmarkierungsfarben bezüglich der Erhöhung des Deckvermögens und einer Verbesserung der Abriebbeständigkeit.

In einer weißen, wässrigen Straßenmarkierungsfarbe soll unter Beibehaltung der Pigmentvolumenkonzentration ein Teilersatz von Titandioxid und Calciumcarbonat durch Neuburger Kieselerde erfolgen.

Ziel der Untersuchung war es, die Gebrauchseigenschaften bei 600 µm Nassschichtdicke zu erhalten bzw. zu verbessern und dabei die Kosten aufgrund des Titandioxidersatzes durch die Neuburger Kieselerde zu reduzieren.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

Die in *Abb. 1* dargestellte Richtrezeptur von der Firma Dow Chemical Company (ehemals Rohm & Haas) diene als Grundlage für die Untersuchung.

		Basisrezeptur *		HOFFMANN MINERAL	
				Gewichtsteile	
Einleitung		Fastrack 53	Bindemittel (Acrylatdispersion)	366,0	
Experimentelles		Foamaster 8034	Entschäumer	2,4	
Ergebnisse		Triton X 405	Netz-/ Dispergiermittel	2,9	
Zusammenfassung		AS 238	Netz-/ Dispergiermittel	8,2	
		Titandioxid (TiO ₂)	Pigment	96,0	
		Calciumcarbonat (NCC)	Füllstoff	456,0	
		Ethanol	Lösemittel	11,8	
		Foamaster 8034	Entschäumer	0,3	
		Texanol	Koaleszenzmittel	38,0	
		Wasser		18,1	
		Summe		1000	
* von der Firma Dow Chemical Company (Rohm & Haas)					
VM-1/1011/08.2014					

Abb. 1

Ausgehend von der Referenz mit 96 Teilen Titandioxid und 456 Teilen Calciumcarbonat wurden 40 % Titandioxid und 12,5 % Calciumcarbonat volumengleich durch die Kalzierte Neuburger Kieselerdetype Silfit Z 91 ersetzt (Abb. 2).

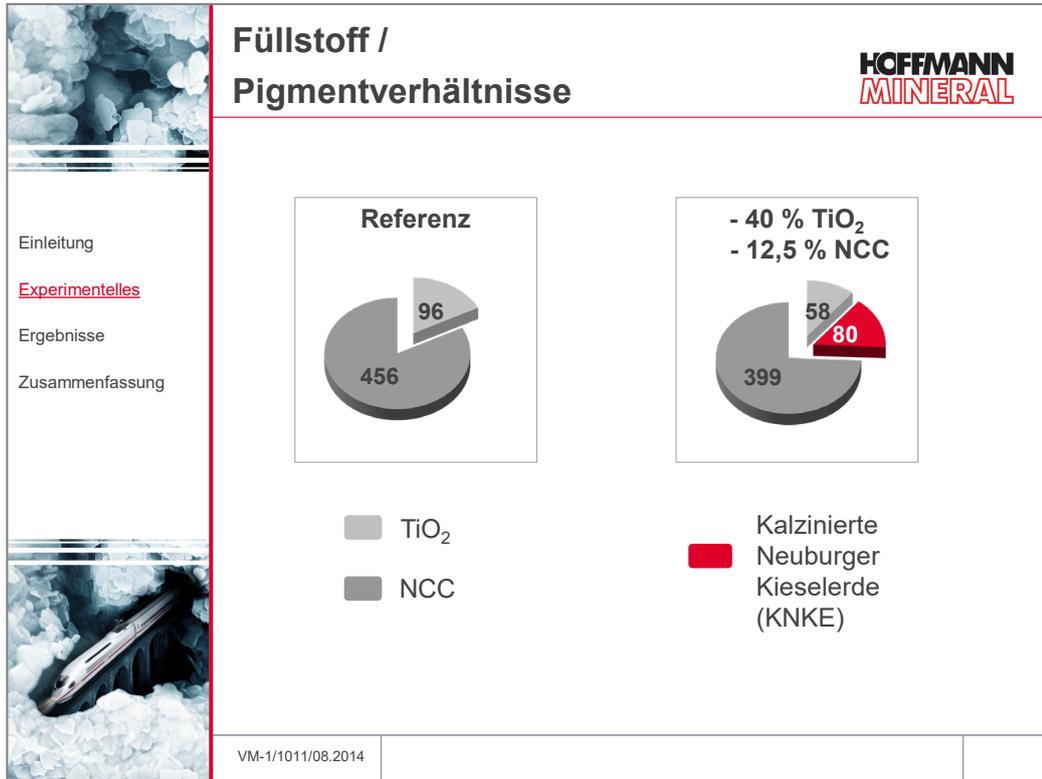


Abb. 2

Die einzelnen Rezepturvariationen sind in Abb. 3 dargestellt. Das Aminopropyltriethoxysilan wurde zugegeben, um die Abriebfestigkeit der Markierungsfarbe noch weiter zu verbessern. Silane wirken am besten mit einem silikatischen Reaktionspartner, was für Silfit Z 91 zutrifft, wogegen mit Calciumcarbonat praktisch keine Wirkung vorhanden ist.

Rezepturvariationen

HOFFMANN MINERAL

Einleitung
Experimentelles
 Ergebnisse
 Zusammenfassung

	Referenz	- 40 % TiO ₂	
Fastrack 53	366	366	366
Foamaster 8034	2,4	2,4	2,4
Triton X 405	2,9	2,9	2,9
AS 238	8,2	8,2	8,2
Titandioxid (TiO ₂)	96	58	58
Calciumcarbonat (NCC)	456	399	399
Silfit Z 91		80	80
Aminosilan			0,8
Ethanol	11,8	11,8	11,8
Foamaster 8034	0,3	0,3	0,3
Texanol	38	38	38
Wasser	18,1	18,1	18,1
Summe (Gewichtsteile)	1000	985	986
PVK [%]		51	

VM-1/1011/08.2014

Abb. 3

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 kryptokristalline Kieselsäureanteil bleibt bei der verwendeten Temperatur inert. Über einen integrierten Sichtungsprozess werden Korngrößen > 15 µm ausgeschlossen.

In *Abb. 4* dargestellt sind die Kennwerte des Calciumcarbonates (NCC) und der Kalzinierten Neuburger Kieselerde Silfit Z 91. Gegenüber dem in der Basisrezeptur verwendeten Calciumcarbonat zeichnet sich Silfit Z 91 durch eine höhere Ölzahl, eine größere spezifische Oberfläche und einen kleineren Korndurchmesser aus.

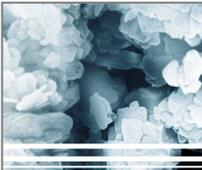
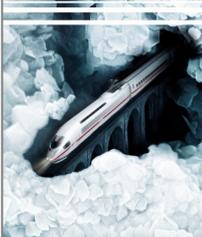
 Einleitung Experimentelles Ergebnisse Zusammenfassung 	Füllstoffe und Kennwerte			HOFFMANN MINERAL
			NCC	Kalzinierte Neuburger Kieselerde
				Silfit Z 91
Morphologie		korpuskular	korpuskular / lamellar	
Dichte	[g/cm ³]	2,7	2,6	
Korngröße d ₅₀	[µm]	7,3	2,0	
Korngröße d ₉₇	[µm]	28	10	
Ölzahl	[g/100g]	30	60	
Spezifische Oberfläche BET	[m ² /g]	1,3	7,5	
VM-1/1011/08.2014				

Abb. 4

Die Farbkennwerte wurden mit einem Farbmessgerät mit Messgeometrie $d/8^\circ$ und Lichtart D 65 bestimmt. Typisch für diese Rohstoffgruppe weist das Calciumcarbonat besonders hohe Helligkeitswerte auf. Das Silfit Z 91 ist durch den Kalzinierprozess heller und farbneutraler als herkömmliche Produkte der Neuburger Kieselerde, dies ist durch den hohen L^* Wert und den niedrigen b^* Wert ersichtlich (Abb. 5).

Farbe	NCC	Kalzinierte Neuburger Kieselerde
		Silfit Z 91
X	87	84
Y	91	89
Z	94	93
L^*	97	95,4
a^*	0,1	-0,2
b^*	2,8	1,2

VM-1/1011/08.2014

Abb. 5

2.3 Herstellung

Die Herstellung der Rezepturen erfolgte am Dissolver (mit Kühlung) bei einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s. Nach einer Dispergierzeit von 10 min betrug die Kornfeinheit am Grindometer 15 – 20 μm .

3. Prüfmethode und Ergebnisse

3.1 Deckvermögen (Kontrastverhältnis)

Auf schwarz/weiße Kontrastkartons wurden mit Hilfe eines Filmziehgeräts und 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. Der Quotient aus Y schwarz zu Y weiß, multipliziert mit 100 ergibt das Kontrastverhältnis in %. Bei einem Kontrastverhältnis von größer als 98 % wird die Straßenmarkierungsfarbe als deckend bewertet.

In Abb. 6 ist das Kontrastverhältnis bei 600 µm Nassschichtdicke (entspricht ca. 250 - 280 µm trocken) dargestellt. Bei den nur Calciumcarbonat gefüllten Rezepturen wird das Deckvermögen mit zunehmender Titandioxid Substituierung schlechter. Wird Silfit Z 91 eingesetzt, so bleibt das Deckvermögen auf hohem Niveau. Je mehr Silfit Z 91 eingesetzt und Calciumcarbonat reduziert wird, desto besser wird das Deckvermögen.

Selbst bei einer Reduzierung von 40 % Titandioxid ist das Deckvermögen noch mindestens gleich der Referenz mit vollem Titandioxidanteil (siehe grau eingekreiste Punkte in Abb. 6). Auf diese beiden Rezepturen wird im Folgenden der Fokus gelegt, da hier die besten Ergebnisse bezüglich Rohstoffkostenreduzierung und Abriebbeständigkeit erzielt wurden.

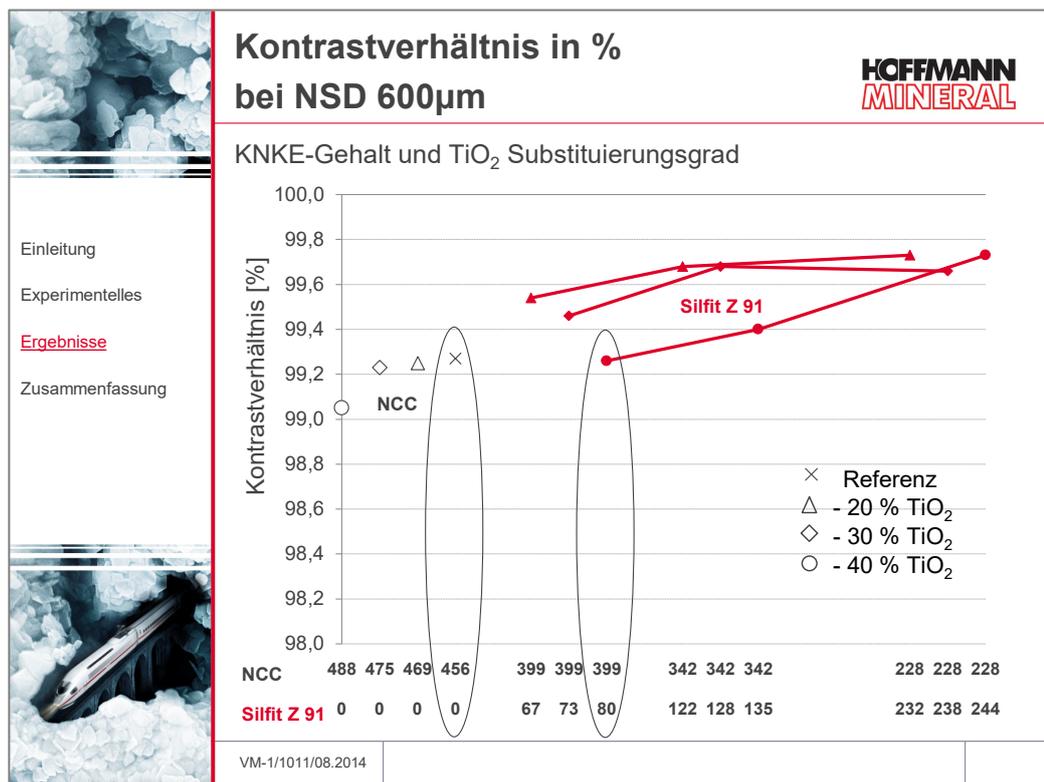


Abb. 6

3.2 Viskosität

Die Messung der Viskosität vor der Verdünnung erfolgte mit dem Rheometer (Platte/Platte) bei einer Scherrate von 100 s^{-1} . Die Ergebnisse sind in Abb. 7 in $\text{Pa}\cdot\text{s}$ angegeben. Bei Verwendung von Kalzinierte Neuburger Kieselerde als Füllstoff wird die Markierungsfarbe geringfügig dickflüssiger.

Deshalb wurden die mit Silfit Z 91 gefüllten Proben mit deionisiertem Wasser auf die gleiche Auslaufzeit im 6 mm DIN Becher wie die Referenz verdünnt.

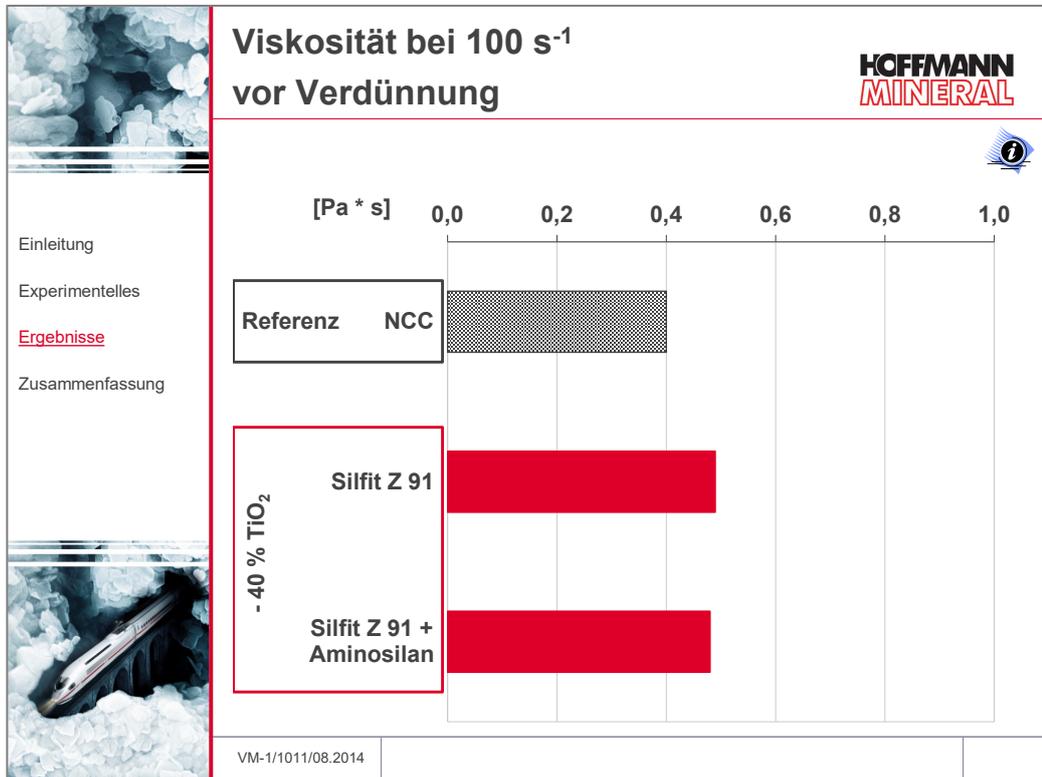


Abb. 7

In *Abb. 8* ist die Verdünnung mit deionisiertem Wasser in Prozent dargestellt. Die Basisrezeptur mit Calciumcarbonat benötigt kein zusätzliches Wasser, um die Verarbeitungsviskosität von ca. 15 s im 6 mm DIN Becher zu erzielen. Silfit Z 91 benötigt ca. 1 % Wasser zur Viskositätseinstellung, mit Aminosilan ca. 1,5 %. Die Viskosität der verdünnten Rezepturen betrug am Rheometer ca. 0,4 Pa*s.

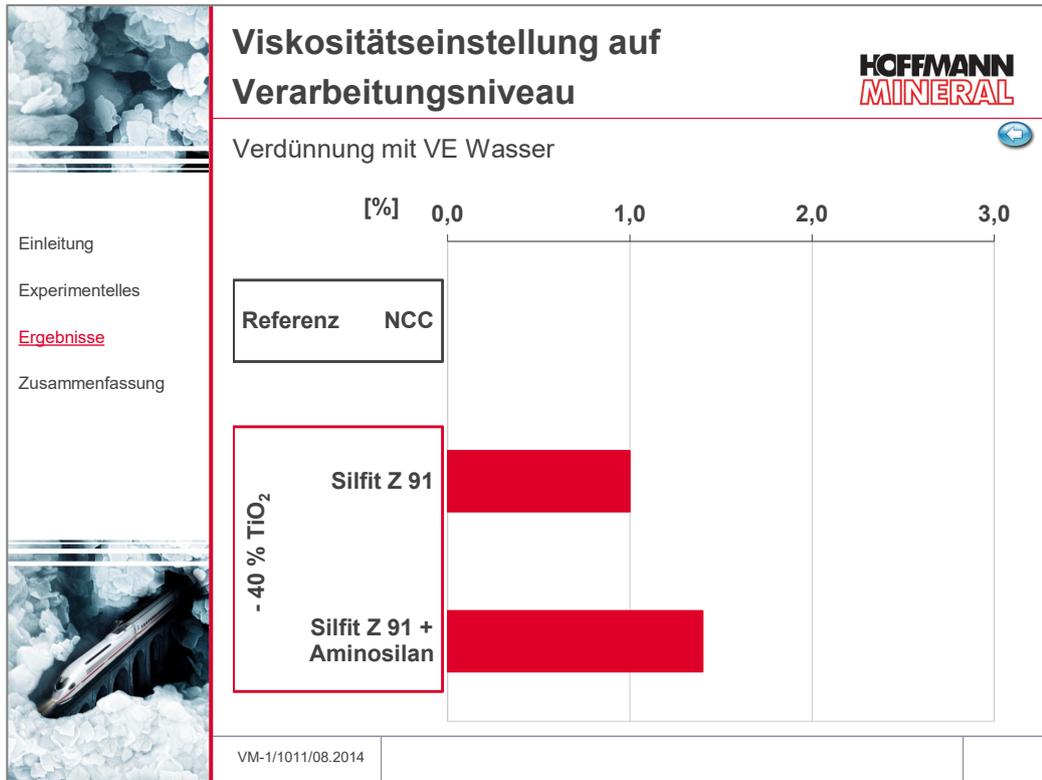


Abb. 8

Der Volumenfestkörper ist in *Abb. 9* dargestellt. Durch die Verdünnung mit deionisiertem Wasser haben die mit Silfit Z 91 gefüllten Rezepturen einen geringfügig niedrigeren Volumenfestkörper als die unverdünnte Referenz mit Calciumcarbonat.

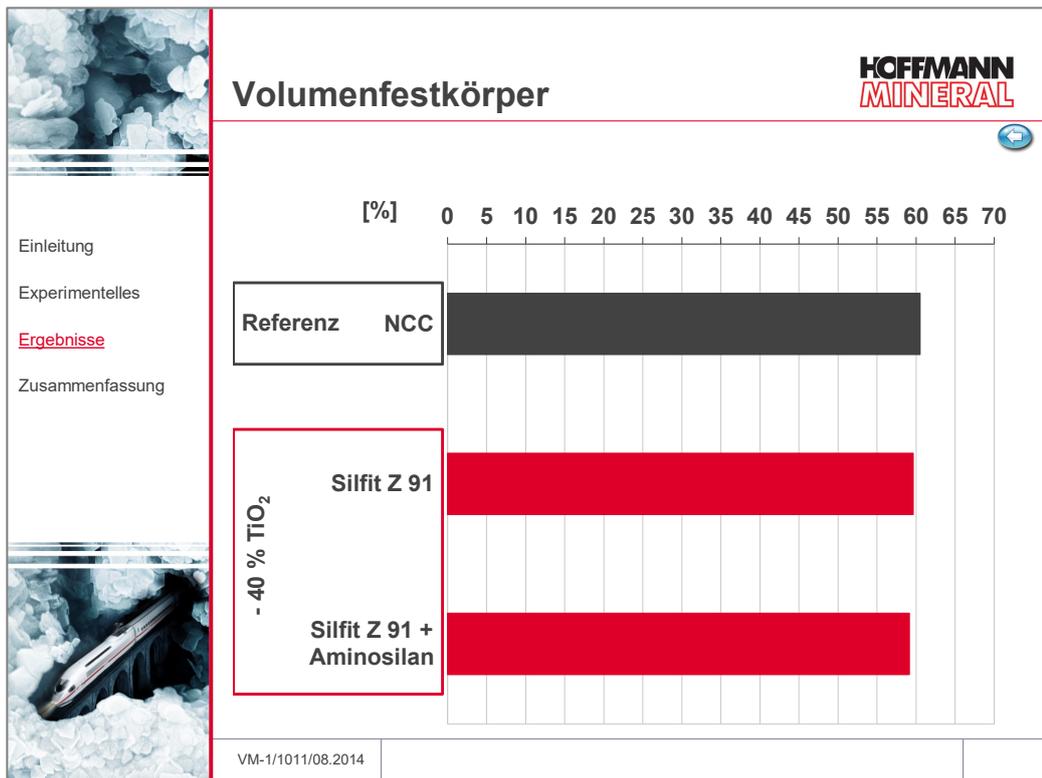


Abb. 9

3.3 Farbwerte

Für die Messung der Farbwerte wurden die Ansätze mit einem Filmziehgerät und einem Rakel auf Kontrastkartons aufgezogen. Die Schichtdicke nass betrug 600 µm (entspricht 250 - 280 µm trocken). Die Filme wurden 24 Stunden bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte getrocknet, anschließend ist die Farbe der Beschichtung mit einem Farbmessgerät mit 45°/0° Geometrie und Lichtart D 65 bestimmt worden.

In *Abb. 10* sind die Farbwerte aufgetragen. Werden 40 % Titandioxid aus der Rezeptur genommen und durch Silfit Z 91 ersetzt, so nimmt die Helligkeit geringfügig ab. Der gelb/blau Anteil b^* sowie der rot/grün Anteil a^* bleiben praktisch unverändert.

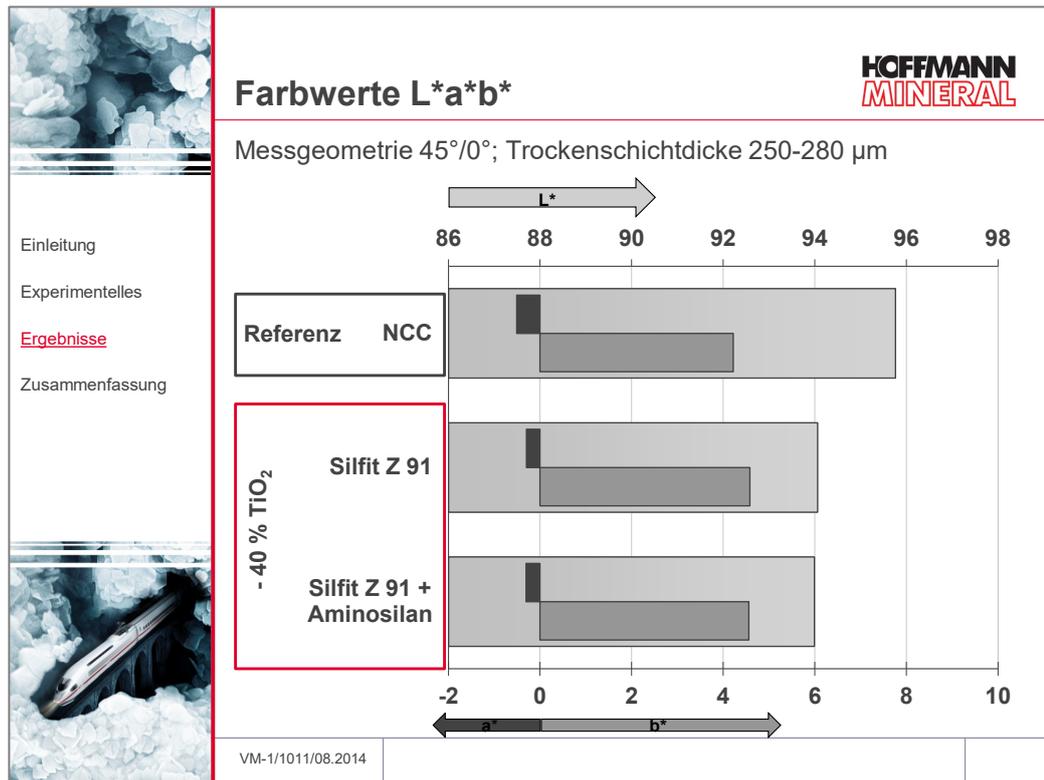


Abb. 10

Aus den ermittelten X, Y und Z Farbwerten lassen sich die Normfarbwertanteile x und y berechnen. Die Norm DIN EN 1436 (Ausgabe 2009-01) schreibt durch je vier Koordinaten von x und y einen Farbraum für weiße Straßenmarkierungsfarben vor. Alle Varianten liegen im Zentrum innerhalb dieses Farbraumes. Dies verdeutlicht, dass eine Reduzierung von 40 % Titandioxid bei gleichzeitigem Einsatz von Silfit Z 91 problemlos möglich ist, da die von der Norm geforderten Farbwertanteile exakt eingehalten werden können (Abb. 11).

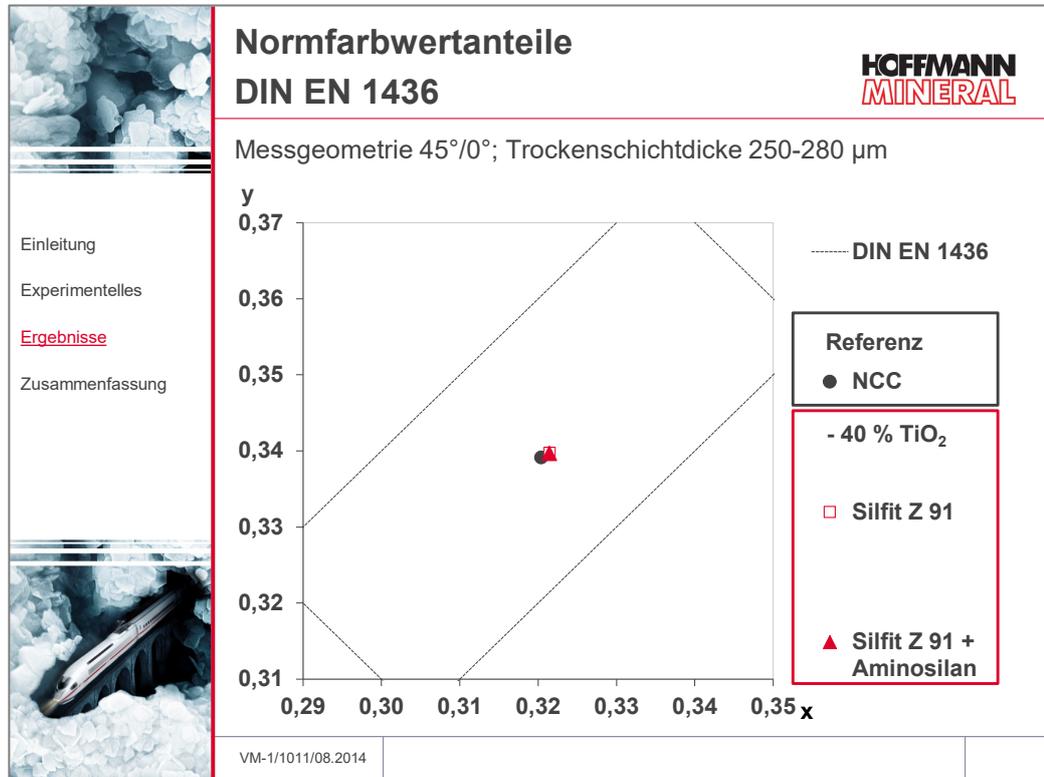


Abb. 11

3.4 Trockenzeit

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

In *Abb. 12* ist die Trockenzeit in Minuten bis zum Erreichen von Trockengrad 4 angegeben. Da die Trockenzeiten sehr stark von der Luftströmungsgeschwindigkeit abhängig sind, wurde darauf geachtet, dass kaum also nahe 0 m/s Luftbewegung, stattfindet. Die ausgewiesenen Trockenzeiten sind Laborwerte, die je nach klimatischen Bedingungen, der Schichtdicke und dem Untergrund differieren können, weshalb die ermittelten Werte auch nur als Anhaltspunkt (bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte) zur möglichen Differenzierung der Rezepturen gesehen werden sollten.

Die Trockenzeiten sind gut miteinander vergleichbar, alle Rezepturen liegen knapp über 100 min, Silfit Z 91 ist trotz dem etwas erhöhten Wasseranteil ähnlich der Referenz. Aufgrund der oben beschriebenen Bedingungen und Faktoren ist keine weitere Differenzierung möglich, die Trockenzeiten sind alle als gleich zu bewerten.

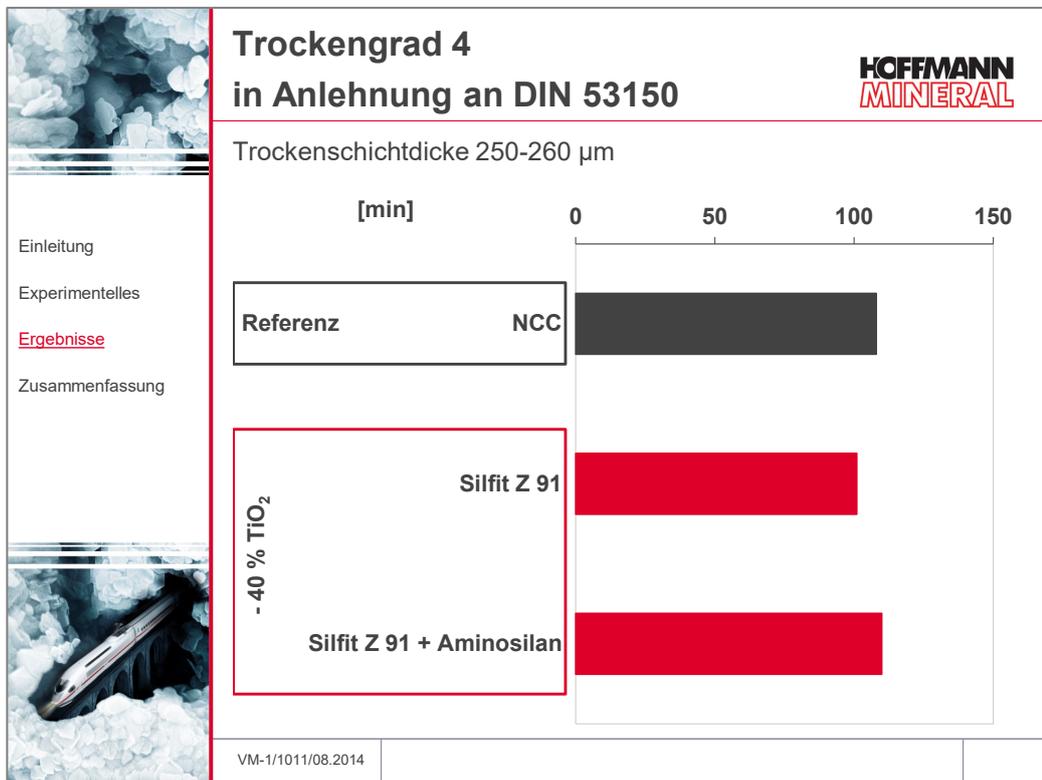


Abb. 12

3.5 Frühregenfestigkeit

Straßenmarkierungsfarben sind in ihrem Trocknungsverhalten von Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Auftragsstärke (Schichtdicke) abhängig. Je niedriger die Temperatur, je höher die Luftfeuchtigkeit und je größer die aufgetragene Menge an Markierungsfarbe ist, desto länger dauert die Trocknung. Dies bringt Probleme während der kritischen Jahreszeiten mit hoher Niederschlagsmenge mit sich. Wenn eine noch nicht vollständig durchgetrocknete Markierungsfarbe von Regen getroffen wird, läuft diese häufig ab, weil sie noch nicht die erforderliche Wasserfestigkeit besitzt, d.h. "regenfest" genug ist.

Mit dem Begriff "Frühregenfestigkeit" wird somit das Trocknungsverhalten von Straßenmarkierungsfarben bezeichnet, die trotz ungünstiger Witterungsumstände schnell regenfest werden.

Die Prüfung ist in Anlehnung an die Norm ASTM D 7538 durchgeführt worden. Die Straßenmarkierungsfarbe wurde mit Hilfe eines Rakels (Spalthöhe von 500 µm, Breite des Filmes 6 cm) auf Lenetafolie aufgetragen. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte in waagerechter Lage befestigte man die Lenetafolie senkrecht an einer Wand (Abb. 13). Mit Hilfe eines Trigger Sprayers ist in einem Abstand von 30 cm die Markierungsfarbe innerhalb von 5 Sekunden mit 6 Sprayerhüben Stadtwasser besprüht worden (dies entspricht 0,086 l/min bzw. 0,84 l/m²). Sofort danach wurde die Lenetafolie von der Wand abgenommen und waagrecht bei Raumtemperatur getrocknet.

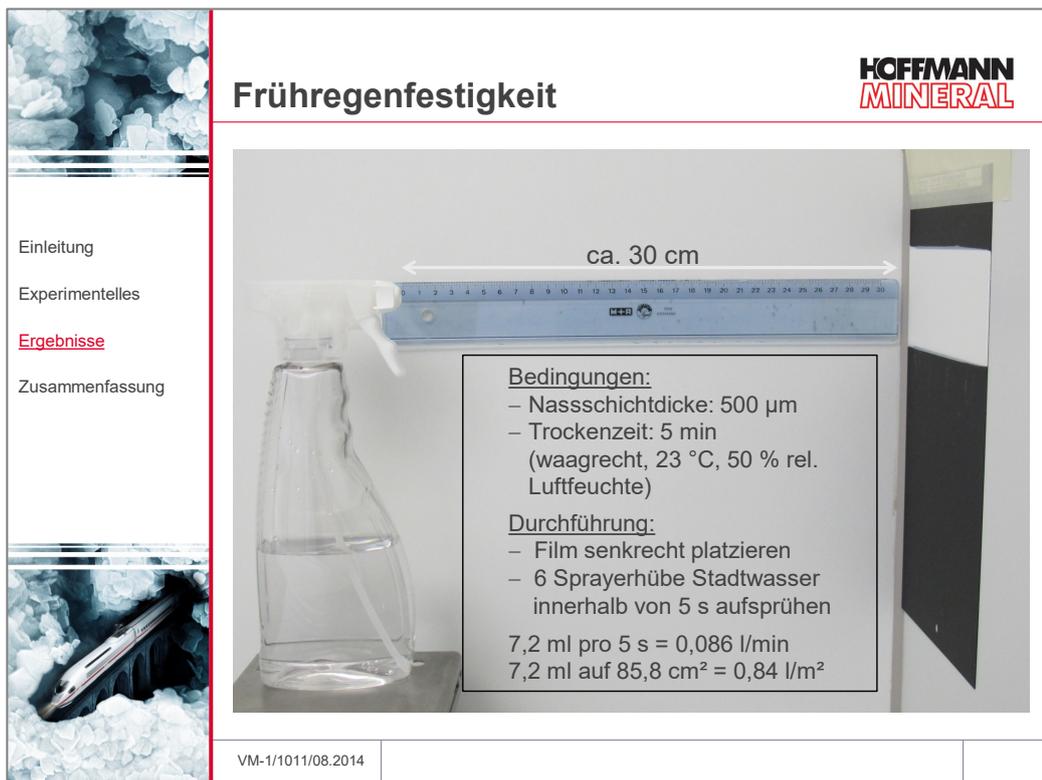


Abb. 13

Die Beurteilung der Frühregenfestigkeit erfolgte am trockenen Film. Die Bewertungsskala ist in Abb. 14 dargestellt, wobei nur die Filmoberfläche optisch beurteilt wurde, nicht die Menge der herausgewaschenen Partikel. Von 5 bis 3 Punkte wird die Filmoberfläche als in Ordnung beurteilt, von 2 bis 0 Punkte als nicht in Ordnung.

		Frühregenfestigkeit			HOFFMANN MINERAL
		Bewertungsskala			
	Punkte	Einteilung	Beschreibung		
i. O.	5 😊	keine Veränderung	– keine sichtbare Veränderung der Oberfläche		
	4 😊	sehr geringe Veränderung	– Oberfläche leicht verschwommen		
	3 😊	geringe Veränderung	– Oberfläche verschwommen, geringes Ablaufen (nur innerhalb der Filmbreite)		
nicht i. O.	2 😐	deutliche Veränderung	– deutliches Ablaufen (nur innerhalb der Filmbreite)		
	1 😐	starke Veränderung	– starkes Ablaufen (nur innerhalb der Filmbreite)		
	0 😐	Zerstörung	– sehr starkes Ablaufen, Substrat sichtbar		
		VM-1/1011/08.2014			

Abb. 14

Die Formulierungen mit Silfit Z 91 laufen deutlich weniger ab als die Referenz mit dem Calciumcarbonat. Mit Silfit Z 91 sind an der getrockneten Filmoberfläche nach dem simulierten Regen kaum Veränderungen sichtbar. Somit wird eine Straßenmarkierungsfarbe mit Silfit Z 91 trotz ungünstiger Witterungsumstände sehr schnell regenfest.

Zusätzliche Information zur Verwendung des Silanes: das Aminopropyltriethoxysilan sollte bei der Herstellung ausschließlich direkt nach den Füllstoffen zugegeben werden, da sonst eine gute Frühregenfestigkeit nicht mehr gewährleistet werden kann. Die Beurteilung nach der Bewertungsskala ist als Balkengraphik in Abb. 15 dargestellt, Bilder der getrockneten Filmoberfläche nach dem „simulierten“ Regen sind in Abb. 16 zu sehen.

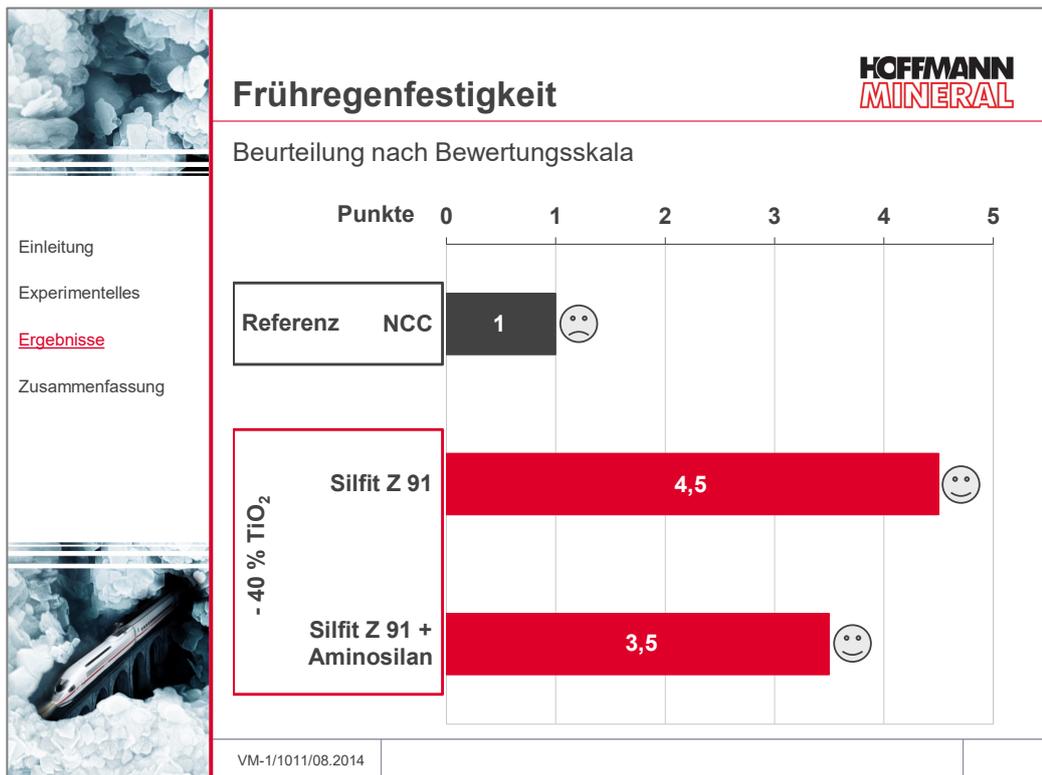


Abb. 15

		HOFFMANN MINERAL	
 Einleitung Experimentelles <u>Ergebnisse</u> Zusammenfassung 	Frühregenfestigkeit		
	Referenz NCC		
	Silfit Z 91		
- 40 % TiO₂	Silfit Z 91 + Aminosilan		
		VM-1/1011/08.2014	

Abb. 16

3.6 Abriebfestigkeit

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

Den Abrieb ermittelte man nach ASTM D 4060 durch Messung des Gewichtsverlustes nach 1000 Umdrehungen mit CS 17 Reibrädern, wobei die Reibräder nach jeweils 500 Umdrehungen immer mit S11 Schleifpapierscheiben gesäubert und regeneriert wurden. In der Graphik (Abb. 17) angegeben ist der durchschnittliche Abrieb nach 1000 Umdrehungen in mg, bei einer Belastung der CS 17 Räder mit 1 kg.

Werden 40 % Titandioxid und 12,5 % Calciumcarbonat durch Silfit Z 91 ersetzt, so verbessert sich die Abriebbeständigkeit um 15 %. Durch den zusätzlichen Einsatz von Aminosilan wird die Abriebbeständigkeit nochmals um weitere 10 % verbessert. Wird also Silfit Z 91 mit Aminosilan eingesetzt, so bedeutet dies eine Gesamtverbesserung von 25 % im Vergleich zu den Ergebnissen der Referenz mit vollem Titandioxid- und Calciumcarbonatgehalt.

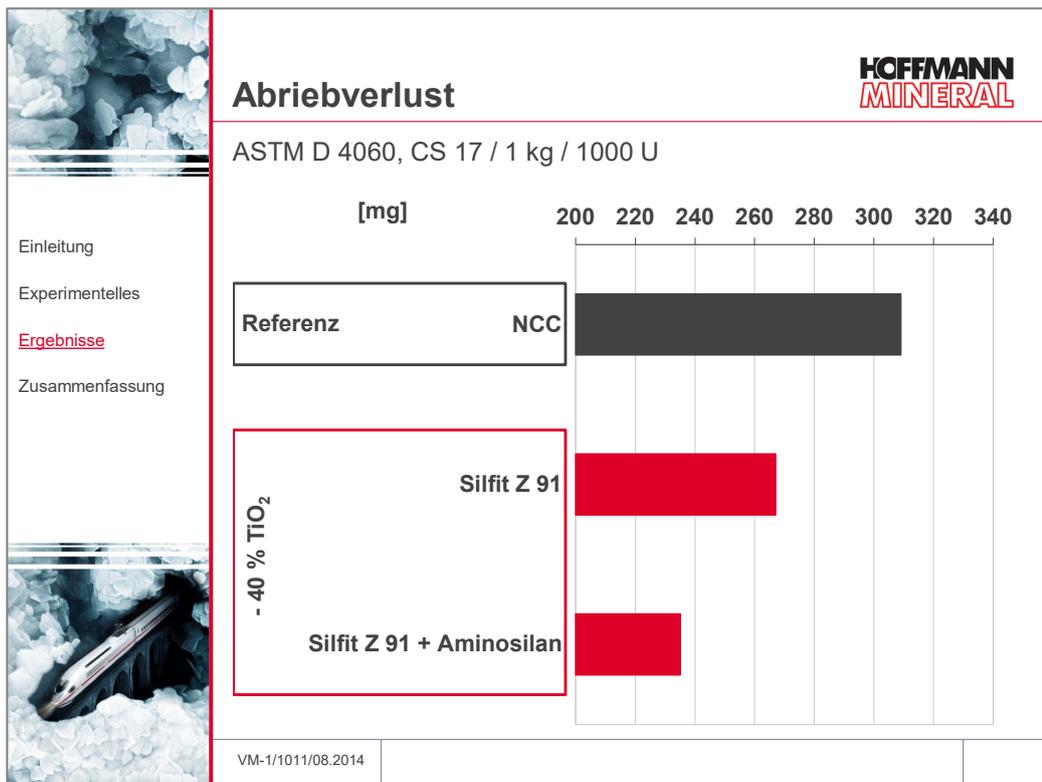


Abb. 17

3.7 Rohstoffkosten

In Abb. 18 sind die volumenbezogenen Rohstoffkosten der auf Applikationsviskosität verdünnten Rezepturen dargestellt.

Neben der geringfügigen Wasserzugabe werden hauptsächlich durch den Ersatz des deutlich teureren Titandioxides (hier 2,40 €/kg) durch Silfit Z 91 die Formulierungen um 6 % günstiger als die Referenz.

Somit werden die Kosten durch Silfit Z 91 bei einem Austausch von 40 % Titandioxid und 12,5 % Calciumcarbonat deutlich gesenkt.

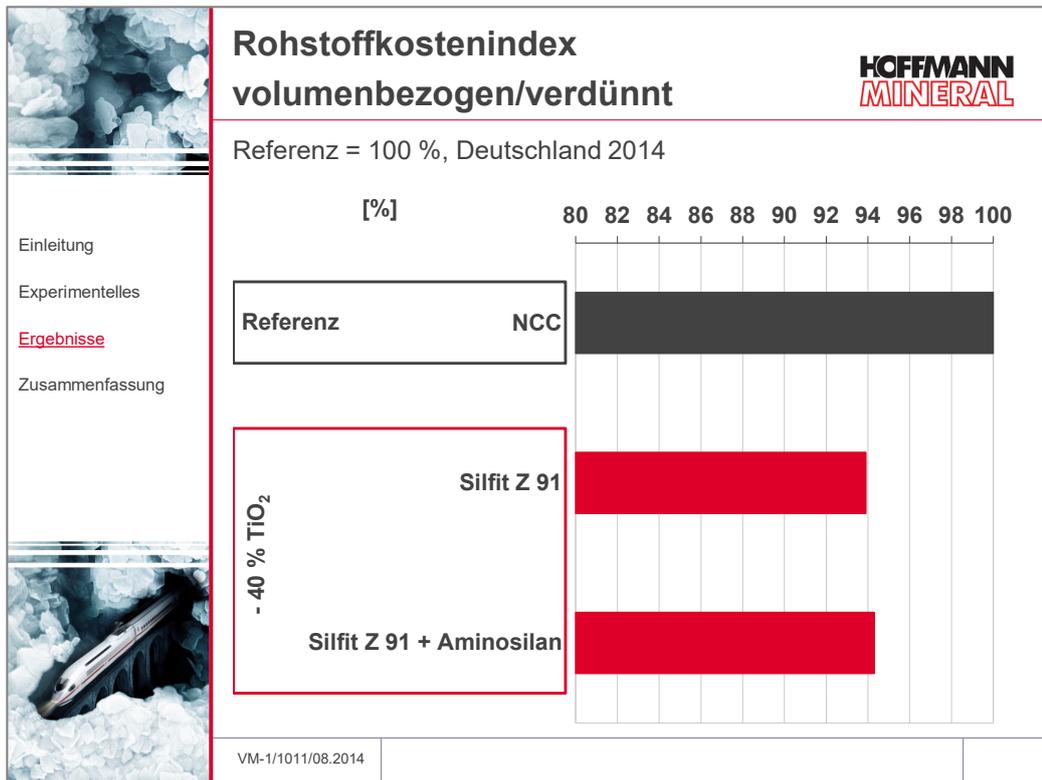


Abb. 18

In *Abb. 19* sind die gewichtsbezogenen Rohstoffkosten der auf Applikationsviskosität verdünnten Rezepturen dargestellt. Sogar bei dieser gewichtsbasierten Kalkulation können durch den Austausch von 40 % Titandioxid und 12,5 % Calciumcarbonat und den Einsatz von Silfit Z 91 die Kosten um 4% reduziert werden.

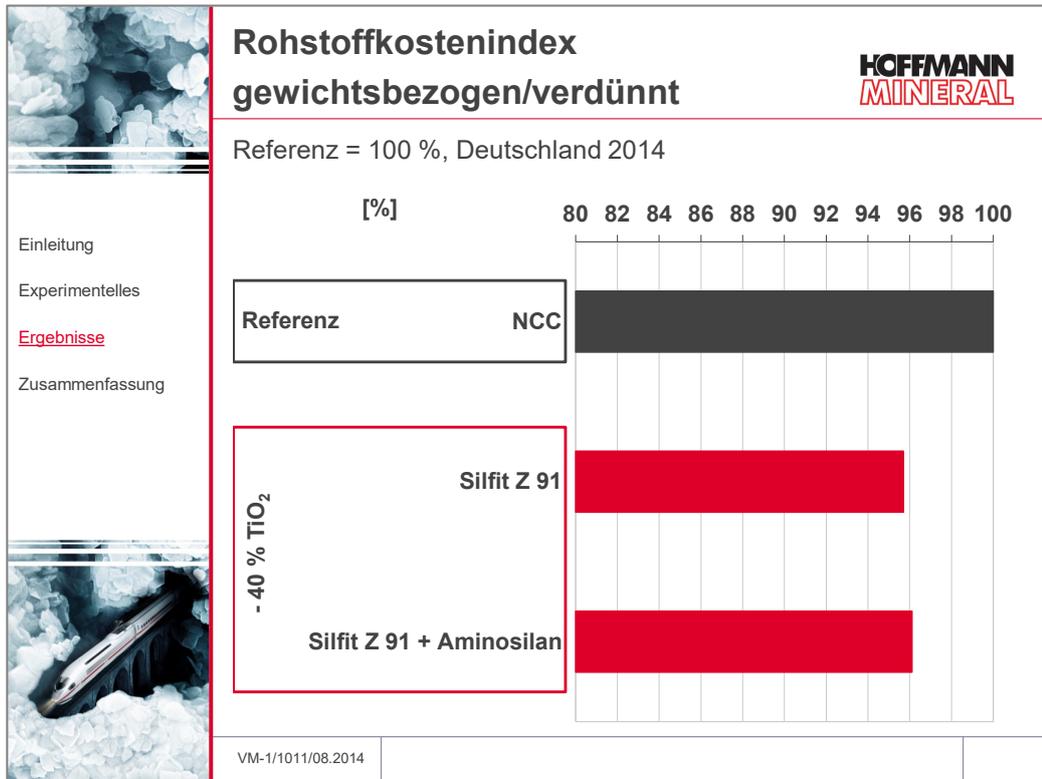


Abb. 19

4. Zusammenfassung und Ausblick

Empfehlung für weiße Straßenmarkierungsfarben:

Durch den Austausch von 40 % Titandioxid und 12,5 % Calciumcarbonat und den Einsatz von **Silfit Z 91**:

- wird der Farbraum eingehalten und die Farbneutralität im Zentrum beibehalten. Der Farbort der weißen Markierungsfarbe bleibt dabei voll erhalten
- wird die Frühregenfestigkeit gesteigert, sodass nach dem Niederschlag keine Veränderungen an der Filmoberfläche ersichtlich sind. Ein Verschwimmen der Beschichtung auf der Straße wird verhindert und das Eigenschaftsprofil der Markierungsfarbe bleibt erhalten.
- wird die Abriebfestigkeit verbessert, besonders ausgeprägt durch den Zusatz von Aminopropyltriethoxysilan
- lassen sich 40 % Titandioxid einsparen, ohne dabei an Deckvermögen zu verlieren
- bietet sich ein Kostensenkungspotential

Empfehlung für dünn-schichtige Anwendungen von Straßenmarkierungsfarben:

Können Nassschichtdicken geringer als 600 µm aufgetragen werden, so stehen weitere Informationen zur Verfügung. Im technischen Bericht „[Neuburger Kieselerde in Straßenmarkierungsfarben \(wässrig, weiß, dünn-schichtig\)](#)“ wird beschrieben, wie durch den Einsatz von Neuburger Kieselerde bis zu 30 % Titandioxid eingespart werden können.

Empfehlung für gelbe Straßenmarkierungsfarben:

Speziell für gelbe Straßenmarkierungsfarben eignet sich neben dem **Sillitin Z 89** besonders das **Sillitin Z 86**, da dieses Produkt von Natur aus einen leichten Gelbstich mit sich bringt und noch preisgünstiger ist. Da gelbe Markierungsfarben jedoch einen deutlich geringeren Titandioxidanteil aufweisen, muss die Grenze des Pigment- sowie Füllstoffaustausches individuell geprüft werden.

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