

# Neuburger Kieselerde: Funktioneller Füllstoff für wässrige Automobilfüller

Verfasser: Hubert Oggermüller  
Susanne Reiter



VM / Dr. Alexander Risch

## **Inhalt**

- 1 Einleitung
  
- 2 Experimentelles
  - 2.1 Basisrezeptur und Variationen
  - 2.2 Herstellung
  
- 3 Ergebnisse
  - 3.1 Volumengleicher Füllstoffaustausch
  - 3.2 Gewichtsgleicher Füllstoffaustausch
  - 3.3 Glanzentwicklung über den Zeitraum zwischen  
Auflackung und Applikation
  - 3.4 Glanz und Lagerstabilität
  - 3.5 Steinschlagbeständigkeit
  
- 4 Zusammenfassung und Ausblick

# 1 Einleitung

An einen Automobilfüller wird eine Reihe von Anforderungen gestellt. Die Füllerschicht soll die Oberflächenstruktur des Substrates abdecken, eine gute Haftung zur korrosionsschützenden KTL (kataphoretischer Elektrotauchlack) und zum Basis- bzw. Decklack gewährleisten sowie deren optimale Appearance bewirken. Darüberhinaus soll die Steinschlagbeständigkeit maximiert werden und bei eventuell notwendiger Nachbearbeitung eine gute und schnelle Schleifbarkeit aufweisen.

Von einem für den Automobilfüller geeigneten Füllstoff werden folgende Eigenschaften erwartet:

- geringe Partikelgröße (Feinheit)
- geringer Überkornanteil (Gritanteil)
- keine Pufferwirkung
- geringe elektrische Leitfähigkeit
- gute Dispergiereigenschaften
- geringe Sedimentationsneigung, kein harter Bodensatz
- gute Pigmentverteilung (Spacer-Wirkung)
- geringe Abrasivität
- guter Korrosionsschutz
- Steinschlagbeständigkeit
- gute Schleifbarkeit
- gute "Fülle"

Dieses Eigenschaftsprofil deckt sich mit dem der Neuburger Kieselerde, wobei sich die Frage nach der am besten geeigneten Type ergibt.

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.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Basisrezeptur und Variationen

Die in Abb. 1 dargestellte Richtrezeptur PTJ 5839 / B von der Firma Covestro dient als Grundlage für die Untersuchung. Farbig hervorgehoben sind die Pigmente und Füllstoffe, die in den Batch 1 eindispersiert werden. Mit den Bestandteilen von Batch 2 wird die Rezeptur aufgelackt.

Richtrezeptur		HOFFMANN MINERAL	
PTJ 5839 / B	Covestro	Gewichtsteile	
Batch 1	Setaqua B E 270	4,23	
	Wasser, deionisiert	16,00	
	Dimethylethanolamin, 10 % in Wasser	0,60	
	Surfynol 104 E	0,52	
	Additol XW 395	0,52	
	Borchigen PP 100	0,47	
Pigmente und Füllstoffe	Special Black 4	0,65	
	Sachtleben R-FD-I	1,38	
	Bariumsulfat gefällt, mikronisiert	19,44	
	Talkum IT extra	2,23	
	Aerosil R972	0,36	
Batch 2	Bayhytherm 3146	42,81	
	Bayhydrol U 241	7,06	
	Cymel 328	5,23	
	Byk 011	0,96	
	Dimethylethanolamin, 10 % in Wasser	0,80	
<b>Summe</b>		<b>103,26</b>	

VM-3/0309/10.2019

Abb. 1

	<b>HOFFMANN MINERAL</b>	
	<h2>Versuchsplanung</h2>	
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG	Rezepturvarianten	
	Einfluss von <ul style="list-style-type: none"> <li>» funktionellen Füllstoffen</li> <li>» Dispergieradditiven</li> <li>» Zeit zwischen Auflacken und Applikation</li> <li>» Anteil aminisches Neutralisationsmittel</li> </ul>	
	Prüfkriterien <ul style="list-style-type: none"> <li>» Glanz 60° Optik</li> <li>» Lagerstabilität</li> <li>» Steinschlagbeständigkeit</li> </ul>	
	VM-3/0309/10.2019	

Abb. 2

Als Einflussfaktoren wurden vier Kategorien festgelegt, die in *Abb. 2* dargestellt sind. Die Bewertung erfolgte anhand der genannten Prüfkriterien.

Innerhalb der Kategorie Füllstoffe wurden drei verschiedene Typen der Neuburger Kieselerde der Referenz (gefälltes Bariumsulfat) gegenübergestellt, wogegen bei den Dispergieradditiven der Schwerpunkt auf Disperbyk 111 wegen seiner glanzsteigernden Wirkung gelegt wurde (*Abb. 3*). Letzteres war bereits aus Vorversuchen bekannt.

Bei diesen Rezepturen wurde auch ein Zeiteffekt zwischen Auflacken und Applikation festgestellt, weshalb nun systematische Zeitabstände beginnend mit 2,5, 24, 72 und 168 Stunden gewählt wurden.

Als Konsequenz des niedrigen pH-Wertes von Disperbyk 111 wurde auch der Effekt des Anteils an Dimethylethanolamin untersucht, das zur Neutralisation mit entsprechender Anhebung des pH-Niveaus diente.

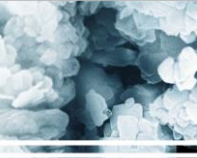

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG	<b>HOFFMANN MINERAL</b>	
	<h2 style="text-align: center;">Versuchsplanung</h2> <h3>Rezepturvarianten</h3> <p>Füllstoffe</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>» Bariumsulfat gefällt, mikronisiert</li> <li>» <b>Sillitin Z 86</b></li> <li>» <b>Sillikolloid P 87</b></li> <li>» <b>Aktisil AM</b></li> </ul> <p>Additive</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>» Borchigen PP 100</li> <li>» Disperbyk 111</li> </ul>	
	VM-3/0309/10.2019	

Abb. 3

## 2.2 Herstellung

Die in *Abb. 4* genannten Herstell- und Applikationsparameter wurden verwendet. Bemerkenswert ist hier die niedrige Einbrenntemperatur dieser Beschichtung, die durch die speziellen Bindemittel ermöglicht wird.

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMEN- FASSUNG	<b>HOFFMANN MINERAL</b>	
	<h2 style="text-align: center;">Versuchsplanung</h2> <h3>Herstellung</h3> <p>Mischaggregat: APS 1000</p> <p>Ansatzgröße: 250 g Batch 1 und 300 ml Glasperlen</p> <p>Anreibung: 15 min 2000 U/min (7.9 m/s) unter Wasserkühlung</p> <p>Auflackung: 10 min 1200 U/min am Dissolver mit 3 cm Zahnscheibe</p> <p>Verdünnung: Spritzviskosität 30 s in 4 mm - Becher ISO 2431</p> <p>Applikation: 0,8 mm Düse, 4 bar Druck, auf Stahlbleche Typ R 48, Fa. Q-Panel</p> <p>Schichtdicke: ca. 30 µm</p> <p>Trocknung: 10 min bei RT</p> <p>Einbrennen: 30 min 130 °C</p>	
	VM-3/0309/10.2019	

Abb. 4

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Volumengleicher Füllstoffaustausch

Bei volumengleichem Ersatz des Bariumsulfates durch Neuburger Kieselerde nehmen veränderte Korngröße und Füllstoffmorphologie, insbesondere der lamellare Kaolinit-Anteil, Einfluss auf das Glanzniveau.

Im Vergleich zur Referenzformulierung sind die besten Ergebnisse mit Aktisil AM erreichbar (Abb. 5). Dieser aminosilanbehandelte Füllstoff wurde daher schwerpunktmäßig für die folgenden Untersuchungen herangezogen.

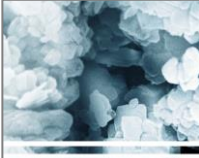

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES <b>ERGEBNISSE</b> ZUSAMMEN- FASSUNG		<b>HOFFMANN MINERAL</b>			
		<b>Rezepturen</b>			
Füllstoffvariation, volumengleich					
Rezeptur	1	2	3	4	
Borchigen PP 100	0,47	0,47	0,47	0,47	
Talkum IT extra	2,23	2,23	2,23	2,23	
Bariumsulfat gefällt	19,44	--	--	--	
Sillitin Z 86	--	11,49	--	--	
Sillikolloid P 87	--	--	11,49	--	
Aktisil AM	---	--	--	11,49	
<b>Summe</b>	<b>103,26</b>	<b>95,31</b>	<b>95,31</b>	<b>95,31</b>	
PVK	20,2	20,2	20,2	20,2	
Festkörper (m/m %) bei Spritzviskosität	48,0	44,2	43,9	43,8	
Glanz 60° Optik bei Applikation 2,5 h nach Auflackung	81	52	45	54	
VM-3/0309/10.2019					

Abb. 5

### 3.2 Gewichtsgleicher Füllstoffaustausch

Zur Anhebung des Volumenfestkörpers wird das gefällte Bariumsulfat gewichtsgleich durch Aktisil AM ersetzt und das Dispergieradditiv Borchigen PP 100 durch Disperbyk 111 ausgetauscht. Der Anteil an Disperbyk 111 wird zusätzlich noch erhöht. Zum Vergleich sind relevante Formulierungen mit Sillitin Z 86 dargestellt (Abb. 6). Man beachte die deutlich erhöhte PVK und den teilweise sogar erhöhten Massenfestkörper. Die Massen- und Volumenfestkörper bei Spritzviskosität sind jeweils berechnet, der Massenfestkörper zusätzlich auch noch gemessen worden (als Rückstand über nichtflüchtige Anteile in % nach 1 h bei 150°C).

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES <u>ERGEBNISSE</u> ZUSAMMEN- FASSUNG		<b>HOFFMANN MINERAL</b>					
		<b>Rezepturen</b> Füllstoffvariation, gewichtsgleich/Additivvariation					
Rezeptur	1	5	6	7	8	9	
Borchigen PP 100	0,47	--	--	--	--	0,47	
Disperbyk 111	--	0,47	0,98	1,49	0,98	--	
Talkum IT extra	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	
Bariumsulfat gefällt	19,44	--	--	--	--	--	
<b>Sillitin Z 86</b>	--	--	--	--	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	
<b>Aktisil AM</b>	--	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	--	--	
<b>Summe</b>	<b>103,26</b>	<b>103,26</b>	<b>103,77</b>	<b>104,28</b>	<b>103,77</b>	<b>103,26</b>	
PVK	20,2	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	
Festkörper berechnet Spritzviskosität (v/v %)	36,1	38,2	39,7	40,9	39,8	37,4	
Festkörper berechnet Spritzviskosität (m/m %)	49,9	49,9	51,3	52,6	51,4	49,0	
Festkörper gemessen Spritzviskosität (m/m %)	48,0	48,5	49,8	51,5	49,8	47,2	

VM-3/0309/10.2019

Abb. 6

Folgende Prüfungen dienen als Kriterium:

- Glanz 60 ° Optik
- Lagerstabilität



### 3.3 Glanzentwicklung über den Zeitraum zwischen Auflackung und Applikation

Wie die folgende Grafik zeigt, kann der resultierende Glanz entscheidend von der Zeitspanne zwischen Auflackung und Applikation abhängig sein.

Die Glanzwerte der Formulierung mit gefällttem Bariumsulfat erweisen sich als zeitunabhängig mit einem 60° Glanz von ca. 80 Einheiten. Aktisil AM in Kombination mit 1,49 Teilen Disperbyk 111 erreicht die hohen Glanzgrade der Referenz nach einer Zeitspanne von 72 Stunden. Auch die Dosierung von 0,98 Teilen Disperbyk 111 resultiert in annähernd gleichem Niveau. Dagegen lässt sich mit Sillitin Z 86 trotz des Zusatzes von 0,98 Gewichtsteilen Disperbyk 111 keine Anhebung der Glanzwerte feststellen (Abb. 7). Durch den Einsatz von Aktisil AM und 0,98 Teilen Disperbyk 111 erreicht man bereits nach 72 Stunden einen Glanz von 70 bis 80 Einheiten.

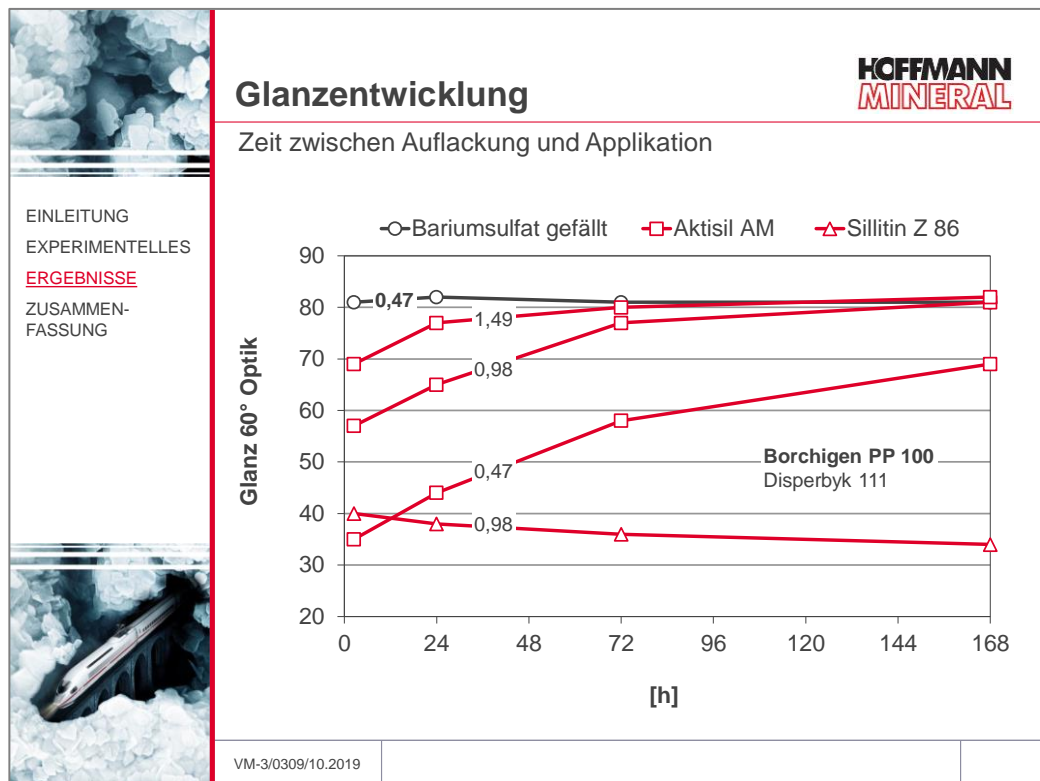
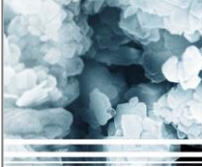



Abb. 7

In der *Abb. 8* sind die Glanzwerte nochmals numerisch gegenübergestellt.

Die Vorteile der optimierten Formulierungen mit Aktisil AM gegenüber dem unbehandelten Basismaterial Sillitin Z 86 werden durch den direkten Vergleich der Glanzwerte der Rezepturen 6 und 8 deutlich.

Anmerkung: Die Glanzwerte für Rezeptur 9 wurden nur 2,5 Stunden nach Auflackung bestimmt, da der Ausgangswert gegenüber den anderen Varianten bereits deutlich niedriger lag.

 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES <b>ERGEBNISSE</b> ZUSAMMEN- FASSUNG		<b>Glanzentwicklung</b> 					
		Numerische Übersicht					
Rezeptur	1	5	6	7	8	9	
Borchigen PP 100	0,47	--	--	--	--	0,47	
Disperbyk 111	--	0,47	0,98	1,49	0,98	--	
Talkum IT extra	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	
Bariumsulfat gefällt	19,44	--	--	--	--	--	
<b>Sillitin Z 86</b>	--	--	--	--	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	
<b>Aktisil AM</b>	--	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	<b>19,44</b>	--	--	
Glanz 60° Optik bei Applikation nach Auflackung							
2,5 h	81	35	57	69	40	18	
24 h	82	44	65	77	38	n. b.	
72 h	81	58	77	80	36	n. b.	
168 h	81	69	81	82	34	n. b.	
VM-3/0309/10.2019							

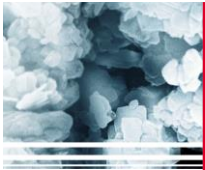
*Abb. 8*

### 3.4 Glanz und Lagerstabilität

Der Effekt des Anteils an aminischem Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin (DMEA) auf Glanz und Lagerstabilität wird untersucht, weil das Disperbyk 111 aufgrund der enthaltenen sauren Gruppen einen niedrigen pH-Wert aufweist und somit einen gewissen Anteil des DMEA zur eigenen Neutralisation verbraucht. Die Angaben beziehen sich auf den Gesamtanteil DMEA in der Rezeptur. (Beispiel Rezeptur 10: DMEA Anteil von 1,40 Teilen aus Ursprungsrezeptur plus 1,96 Teile für die Neutralisation von Disperbyk 111, ergibt einen Gesamtanteil von 3,36 Teilen DMEA).


So wurde, um den pH-Wert auf das Niveau der Referenz zu bringen, der Anteil an DMEA bei der Rezeptur 10 und 12 erhöht. Die Rezeptur 11 dient als Vergleich zu den Rezepturen 6 bzw. 7, wie sich Glanz und Lagerstabilität verhalten, wenn der pH-Wert niedrig ist.

Die ausgewählten Formulierungen sind in Abb. 9 dargestellt.



## Glanz und Lagerstabilität

Anteil aminisches Neutralisationsmittel (DMEA)




Rezeptur	1	6	7	10	11	12
Borchigen PP 100	0,47	--	--	--	--	--
Disperbyk 111	--	0,98	1,49	0,98	0,98	1,49
Talkum IT extra	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
Bariumsulfat gefällt	19,44	--	--	--	--	--
Aktisil AM	--	19,44	19,44	19,44	19,44	19,44
DMEA, 10 % in Wasser gesamt	1,40	1,40	1,40	3,36	0,70	4,38
<b>Summe</b>	<b>103,26</b>	<b>103,77</b>	<b>104,28</b>	<b>105,73</b>	<b>103,07</b>	<b>107,26</b>

Festkörper (m/m %) bei Spritzviskosität	48,0	49,8	51,5	46,4	51,4	n. b.
pH-Wert	8,2	7,4	7,1	8,1	7,2	7,8



VM-3/0309/10.2019

Abb. 9

Die folgende Abb. 10 gibt eine Übersicht über die Glanzwerte der einen Tag nach Herstellung applizierten Formulierungen sowie die zugehörigen Lagerstabilitäten als Zeit in Tagen bis zur Gelierung.

Dargestellt ist die Formulierung mit gefällttem Bariumsulfat sowie die Variante mit Aktisil AM, kombiniert mit unterschiedlichen Dosierungen Disperbyk 111 und Dimethylethanolamin. Der pH-Wert ist als Indiz für die zu erwartende Zeit bis zur Gelierung angegeben. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer erwartungsgemäß verbesserten Lagerstabilität, eine Erniedrigung zu höherem Glanz bei früher Applikation 24 Stunden nach Auflackung.

Eine Reifezeit von einer Woche zwischen Auflackung und Applikation gestattet hohen Glanz in Kombination mit guter Lagerstabilität (Abb. 11).

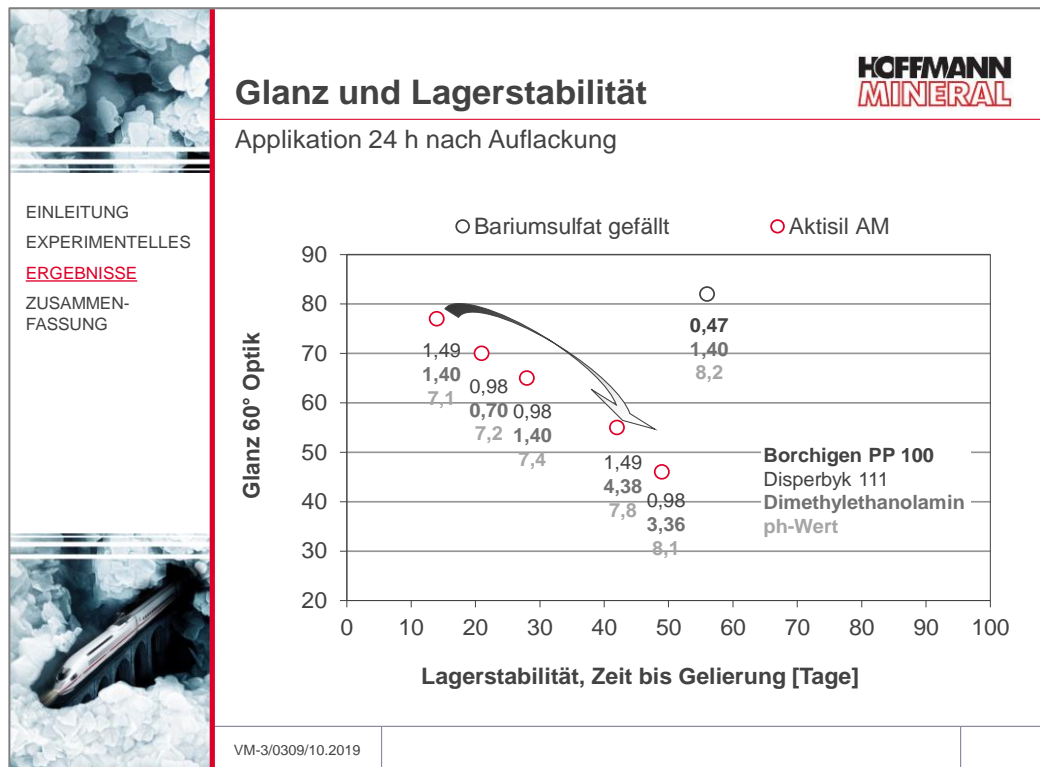


Abb. 10

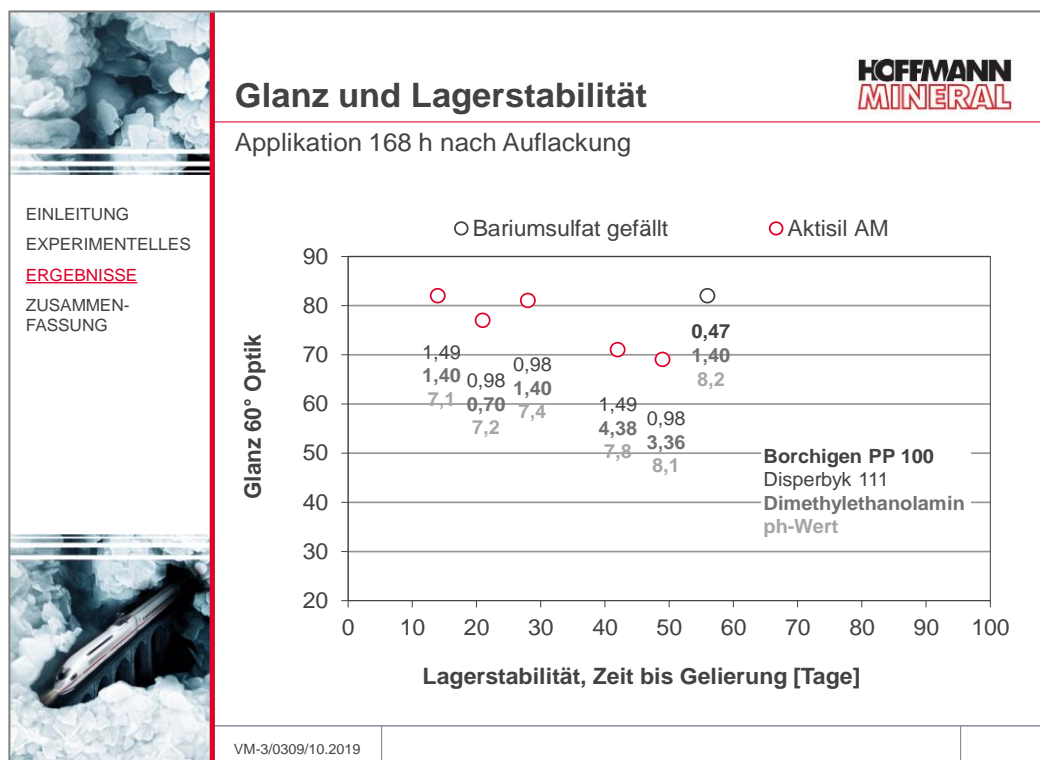


Abb. 11

Abb. 12 ist eine Zusammenfassung aus den beiden vorigen Graphiken. Dargestellt ist die Glanzentwicklung in der Reifezeit von 24 bis 168 Stunden nach Auflackung. Alle Rezepturen weisen nach einer Woche einen hohen Glanz von mindestens 70 Einheiten auf, der für die meisten Anwender auch völlig ausreichend ist.

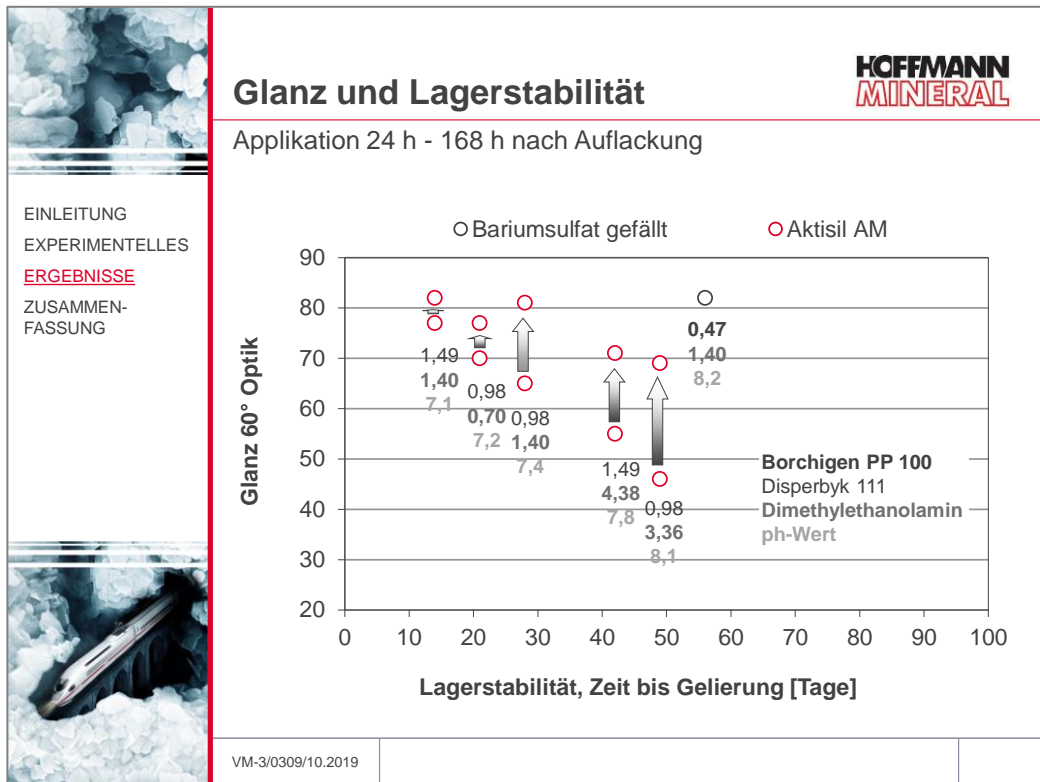


Abb. 12

### 3.5 Steinschlagbeständigkeit

Durchführung der Versuche zur Steinschlagbeständigkeit bei der Firma BayerMaterialScience mit folgenden Prüfbedingungen: Füller auf DC-KTL 10`80°C + 20`140°C + Wasserbasislack 10`80°C + 2K-Klarlack 10`RT + 20`135°C.

Formulierung: volumengleicher Füllstoffaustausch, Additiv: 0,47 Gewichtsteile Borchigen PP 100.

Nach VDA-Beschuss (2 x 500g, 1,5 bar, 45°) zeigt die mit Aktisil AM gefüllte Beschichtung mindestens vergleichbar gutes Verhalten wie die Referenz mit gefällttem Bariumsulfat. Im Keilschlagtest bei -30°C wird bei Verwendung von Aktisil AM ein besseres Ergebnis erzielt. Die abgeplatzte Fläche ist deutlich kleiner als bei der Beschichtung mit gefällttem Bariumsulfat (Abb. 13).

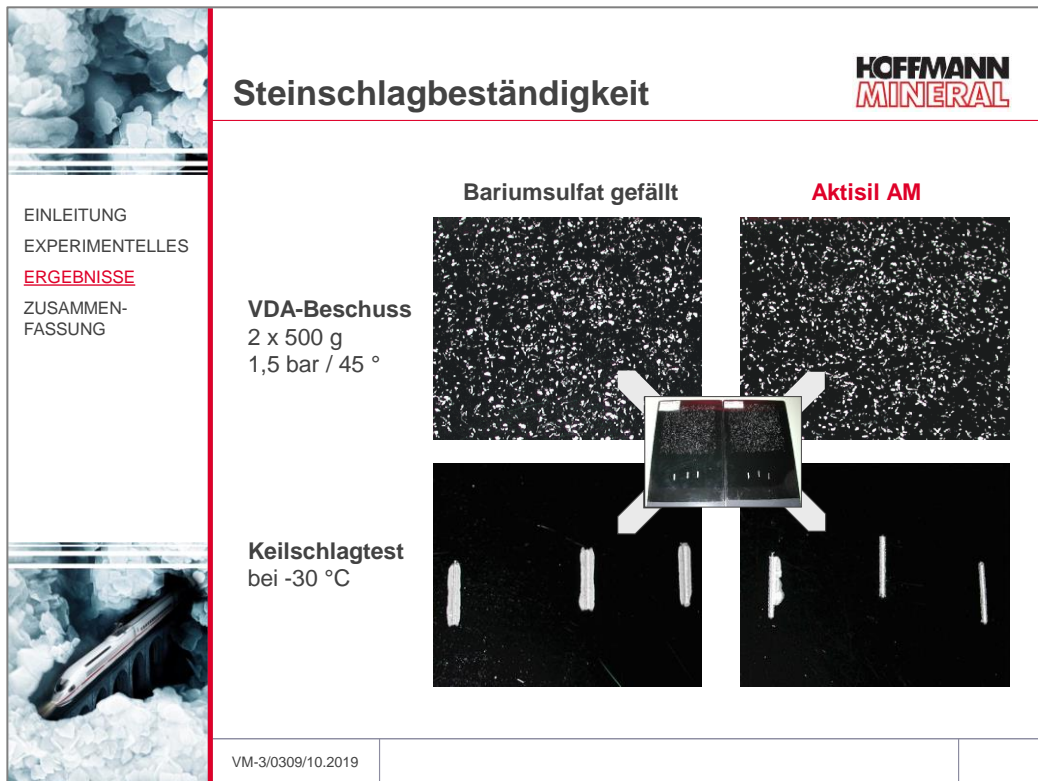


Abb. 13

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Aktisil AM in Kombination mit Disperbyk 111 zeigt trotz gewichtsgleichem Austausch (erhöhter Volumenanteil Füllstoff in der Rezeptur und dadurch höhere PVK) sehr gute Glanzwerte im Vergleich zum gefällten, mikronisierten Bariumsulfat.

Formulierungen mit hohem Glanz und guter Lagerstabilität sind durch höhere DMEA-Dosierung und ausreichend langer Zeit zwischen Auflackung und Applikation möglich.

Aktisil AM bewirkt erhöhte Steinschlagbeständigkeiten, speziell beim BMW Keilschlagtest bei -30°C.

In Abb. 14 ist eine Rezepturempfehlung für den Einsatz von Aktisil AM dargestellt.

Bei Einsatz von Aktisil AM		Gewichtsteile
Batch 1	Setaqua B E 270	4,23
	Wasser, deionisiert	16,00
	Dimethylethanolamin, 10 % in Wasser	0,60
	Surfynol 104 E	0,52
	Additol XW 395	0,52
	Disperbyk 111	0,98
Pigmente und Füllstoffe	Special Black 4	0,65
	Sachtleben R-FD-I	1,38
	<b>Aktisil AM</b>	<b>19,44</b>
	Talkum IT extra	2,23
	Aerosil R972	0,36
Batch 2	Bayhytherm 3146	42,81
	Bayhydrol U 241	7,06
	Cymel 328	5,23
	Byk 011	0,96
	Dimethylethanolamin, 10 % in Wasser	0,80
<b>Summe</b>	<b>103,77</b>	

Abb. 14

*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.*