

Übersetzung aus EJC 7-8/2005: „Face the Facts“

“VOC”-konforme OH-funktionelle Harze: Acrylat- oder Polyesterharze für 2 K „low VOC“ -Lacke ?

Dr. U. Epple und K-H. Vogel, Worlée Chemie GmbH, D - 21481 Lauenburg

Für zwei der größten Anwendungsgebiete, Automobil-Reparaturlacke sowie Industrielacke, hat Worlée mit zwei neuen Bindemitteln aus der WorléePol - Reihe Harzkonzepte verwirklicht, die als Alleinbindemittel oder Zusatzharz für 2 K „high solids“ Lacksysteme zu Filmen mit guter Trocknung, hoher Filmhärte und guter Chemikalienbeständigkeit führen. Hierbei werden mit den OH-Polyestern VOC-konforme Klarlacke oder pigmentierte Decklacke unter 420 g/l formuliert, die in der Bewitterungsstabilität sogar Acrylatharzsystemen überlegen sein können.

Die EU-Richtlinien 1999/13/EG, als „Lösemittelverordnung“ bzw. die 2004/42/EG, auch als „DEKO-Verordnung bekannt, zwingen den industriellen oder handwerklich tätigen Lackverarbeiter dazu, nur noch Farben und Lacke einzusetzen, die diese Richtlinien erfüllen. Beispielsweise sind für den Lackaufbau einer Autoreparaturlackierung folgende Grenzwerte ab 01.01.2007 festgelegt:

Reparaturfüller	max. 540 g/l (nass/nass - Applikation), sonst: 250 g/l
Basislack	max. 420 g/l
Klarlack	max. 420 g/l
<hr/>	
Unilack (Decklack)	max. 420 g/l.

Eine Überprüfung, d. h., ob eine weitere Reduzierung von Emissionslimits machbar und notwendig wird, ist für das Jahr 2008 von der EU-Kommission vorgesehen.

Heutige „medium solids“ 2 K-Klarlacke oder Unilacke in der Autoreparatur sowie pigmentierte Decklacke für eine hochwertige Industrielackierung basieren auf mittelviskosen OH-funktionellen Acrylatharzen (OH-Zahlen: 100 bis 160 mg KOH/g FH), die einen hervorragenden Glanz, eine gute Trocknung (staubfrei: ca. 15 Minuten; klebfrei: ca. 3 Stunden), eine gute Beständigkeit gegen Bewitterung und eine gute Chemikalienbeständigkeit (z. B. Superbenzin, Diesel oder Motorenöl) aufweisen. Diese Klarlacke erreichen ca. 55 Gew.% Festkörper (21s, DIN 4-Becher, 23 °C), was einem VOC-Gehalt von ca. 455 g/l entspricht. Für 2007 wird vom Gesetzgeber mindestens 59 Gew.% Festkörper (420 g/l) gefordert.

Dazu müssen die Molekulargewichte deutlich gesenkt werden:

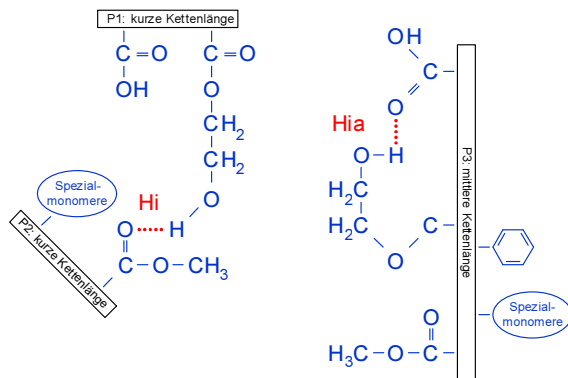
$$FK_{(\text{Lack})} \sim 1/M_{(\text{Polyisocyanat})} \text{ und } 1/M_{(\text{OH-Bindemittel})}$$

Dies kann bei Acrylatharzen leicht durch hohe Initiatorkonzentrationen, hohe Polymerisationstemperaturen und Einsatz spezieller Initiatoren, die zu engen Verteilungen führen, erreicht werden. Solche OH-Acrylatharze weisen wohl den höheren Festkörper auf, zeigen jedoch die negativen Eigenschaften: sehr sehr langer Staub- und Klebfreizeiten, da jedes Harz ein kritisches Molekulargewicht hat, bei dem eine drastische Abnahme der Glasstufe auftritt und damit eine schnelle physikalische Antrocknung verhindert. Deshalb werden in „high solids“ Acrylatharzen neben vermindertem Styrolgehalt heute spezielle Monomere eingebaut, die zu einer physikalischen Antrocknung führen und zugleich die Viskosität senken sollen. Ein Nachteil bei Acrylatharzen bleibt jedoch, dass solche niedermolekularen OH-Acrylatharze wohl geringste Lösungsviskositäten aufweisen und trocknen, jedoch der Grad der Funktionalität (z. B. OH-Gruppen) / Kette stark abnimmt und damit die Dichte des Polyurethannetzwerks. Auswirkungen dieser reduzierten Vernetzungsdichte ergeben sich häufig in der schlechteren Chemikalienbeständigkeit sowie deren Wetterbeständigkeit.

Ein Anheben der OH-Funktionalität ist mit mehr Wasserstoffbrückenbindungen verbunden (Viskositätsanstieg), die dann wieder zu einem geringeren Lackfestkörper führen (Abb. 1).

Zudem sind in einem „Einheitswürfel“ von 1 cm³ bei einem Polyurethannetzwerk mit „medium solids“ Acrylatharzen ca. 100 Kettenenden, während bei einem „high solids“ Acrylatharz ca. 1000 Kettenenden vorhanden sind, die trotz Vernetzung mit Isocyanat zu einem Polyurethannetzwerk nach Filmaushärtung noch viel Angriffsmöglichkeit dem UV-Licht der Sonne bieten.

Molekulare Strukturbeispiele: “high solids“ OH-Bindemittel



“hs“ Acrylatharze: P1-P3

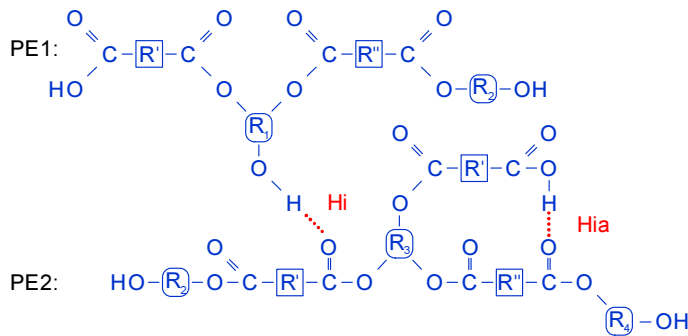
Wasserstoffbrückenbindungen

- Hi intermolekular
- Hia intramolekular

Lösungviskosität

$$[\eta_{BM}] \sim K \cdot M^\alpha$$

- K = Konstante
- M = Molekulargewicht (Mn)
- α = Mark Houwink Exponent
(Struktur in Lösemitteln)



“hs“ Polyesterharze: PE1-PE2

- Oligomere
- α : variabel
- mind. 2 Funktionalitäten | Kette
(-OH oder -COOH)

Ein neuer konzeptioneller Weg ist, dass Kondensationsprodukte, d.h. niedermolekulare Polyester ohne aromatische Bausteine hergestellt werden, die auf jeden Fall mindestens zwei Funktionalitäten an den Kettenenden aufweisen:

OH für Isocyanatvernetzung und COOH für die Katalyse der Isocyanatvernetzung.

Hierbei gilt, dass zur Herstellung niedermolekularer Polyester ein hoher Überschuss OH-funktionaler Bausteine nötig ist. Dabei ergeben sich jedoch OH-Zahlen > 200 mg KOH/g FH. Zudem soll die Reaktionszeit kurz sein, d.h. die Säurezahlen (COOH-Gruppen) sind meist > 30 mg KOH/g FH. Jedoch mit geeigneten Bausteinen (Verzweigungen oder Spezialitäten) und geeigneter Fahrweise konnten Polyesterharze mit moderaten Funktionalitäten hergestellt werden, die mit niedermolekularen Polyisocyanaten ein Netzwerk bilden, das eine gute Trocknung und eine gute Bewitterungsstabilität bietet.

Folgende neue Produkte wurden kürzlich eingeführt und sind verfügbar:

Produkt	Worlée Pol 6756	Worlée Pol 6741
Butylacetat (Lff. %)	78 BAC	80 BAC
OH-Zahl (mg KOH/g FH)	ca. 185	ca. 135
SZ (mg KOH/g FH)	ca. 22	18
Visk. (Lff., 20°C, mPa·s)	20.000 - 50.000	10.000 - 20.000
Dichte (20 °C, g/cm ³)	ca. 1,1	ca. 1,1

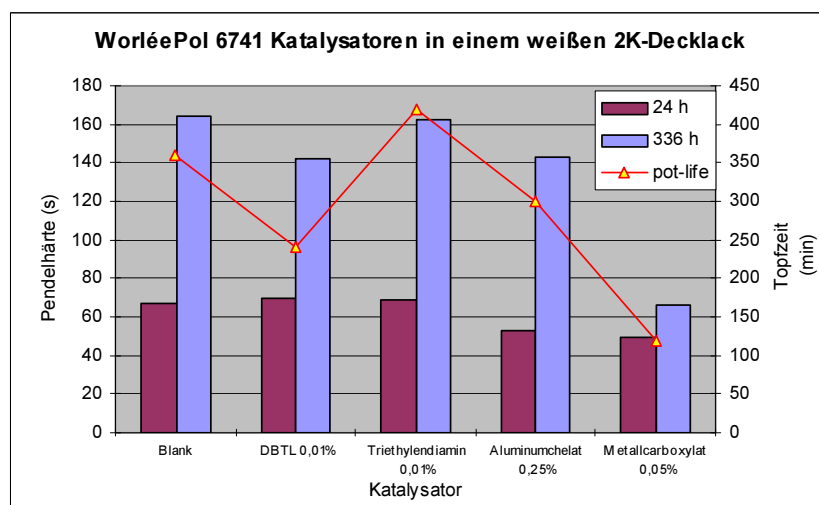
Wenn die 2 K-Lacke einen höheren Feststoffgehalt besitzen und der Anteil an Lösemitteln vermindert ist, ist deren geeignete Wahl von größter Bedeutung. Butylacetat ist ein hervorragendes Lösemittel zur Anlösung der Polyesterharze aufgrund der Verdunstungsrate, dem Viskositätssenkenden Effekt und dem besseren Geruch als entsprechende Ketone. Jedoch zeigen Ketone den größeren Effekt bei der Viskositätssenkung und der Dichtereduktion (z. B. MEK). Zur Formulierung von „ultra high solids“ Klarlacken mit hohem Qualitätsniveau benötigt man jedoch nicht nur Lösemittel mit starker Viskositätsreduzierung und geringer Dichte, sondern auch solche, die für einen guten Verlauf und eine ordentliche Entlüftung sorgen: Methoxypropylacetat, Xylol, Solvent Naphta A oder Butyl(di)glykolacetat (geringe Anteile).

Anwendung und Prüfung der Beschichtungen

Beide Polyesterharze, WorléePol 6741 and 6756, wurden in einem weißen 2K-Decklack geprüft. In unserem Prüfraumen werden eine Reihe von Eigenschaften zur Charakterisierung des Bindemittels geprüft. Zur Vernetzung unserer Polyester verwenden wir ein niedrigviskoses aliphatisches Polyisocyanatrimmer. Die ersten, orientierenden Versuche mit den neuen Bindemitteln werden ohne Katalysator durchgeführt und in weiteren Versuchen, in Abhängigkeit der Reaktivität des Polyols, betrachten wir dann verschiedene Katalysatoren.

	Worlée Pol 6741	Worlée Pol 6756
VOC-Gehalt (20 s, 4mm Becher, 23°C)	360 g/l	390 g/l
Topfzeit	ca. 6 h	ca. 5 h
Trockenfilmdicke	ca. 50 µm	
Pendelhärte (König)	140 s	170 s
Glanz 20° <	84	86

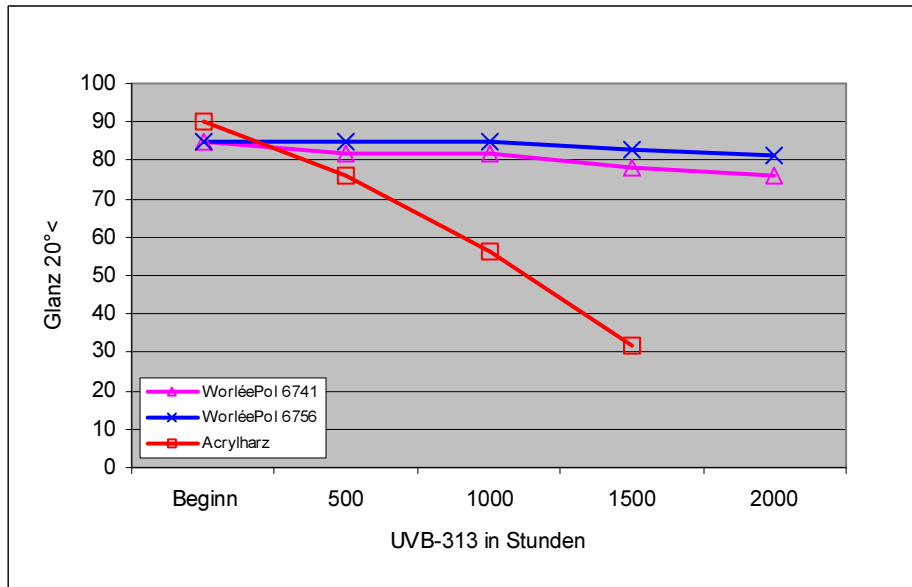
In einer industriellen Anwendung sind die Trocknungseigenschaften eines Polyesters mit einem geringen VOC-Anteil von erstrangiger Bedeutung. Bis heute sind alle industriellen Beschichtungssysteme an die Applikationsmethoden angepaßt und umgekehrt. Deshalb ist es sehr wichtig, die Trocknungseigenschaften und die Reaktivität der Polyole zu kennen. Die folgende Grafik zeigt den Einfluß einiger Katalysatoren.



Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Eigenschaften eines weißen 2K-Decklackes, basierend auf WorléePol 6741

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Beständigkeit der Beschichtung gegen atmosphärische Belastung.

Besonders wichtig bei Autos, Bussen, LKWs, Bau- und Landmaschinen ist die lange Glanzhaltung. In diesem Punkt haben die Polyester gegenüber den Acrylaten einen entscheidenden Vorteil. Die folgende Grafik zeigt den Unterschied in der UV-Beständigkeit dreier verschiedener Decklacke, additiviert mit den üblichen Gehalten an HALS und Hydroxyphenylbenzotriazol.



QuV-Test weißer 2K-Decklacke aus Highsolid Acrylharz und Polyester

„High solids“ Acrylharze und Polyester für 2K-PUR-Beschichtungen haben ihre Vor- und Nachteile. Die neuen Polyester können die Formulierungen hinsichtlich Reduzierung des VOC-Anteils, Trockenzeit und Wetterstabilität verbessern. Es ist deshalb interessant, die Polyester allein oder in Kombination mit Highsolids-Acrylaten zu benutzen um ein Optimum der Qualität für solche Lacksysteme zu erreichen.

Lauenburg, Juni 2005

Dr. Ulrich Epple
Karl-Heinz Vogel