

FARBE UND LACK

01.2024 // 130. Jahrgang // www.farbeundlack.de

Quelle: Nuthawut – stock.adobe.com



Härter voraus!

CLAUDE NOOTENS, LUERCHEM



Härter voraus!

Quelle: Nutthawit - stock.adobe.com



LACKHÄRTUNG // DIE TROCKNUNG UND HÄRTEENTWICKLUNG VON ALKYDHARZEN MIT HOHEM FESTSTOFFGEHALT STELLT FORMULIERER VOR HERAUSFORDERUNGEN. DIE VERWENDUNG ALTERNATIVER TROCKNER UND ANTIHAUTMITTEL, UM DIE GESETZLICHEN VORSCHRIFTEN EINZUHALTEN, KANN DIE TROCKNUNGSEIGENSCHAFTEN VON BESCHICHTUNGEN BEEINTRÄCHTIGEN. ES WURDE EINE VIELVERSPRECHENDE KOMBINATION GEFUNDEN, DIE EINE GUTE HÄRTUNG UND HÄRTEENTWICKLUNG ZEIGT.

Claude Nootens, LuerChem

Die Lackindustrie steht laufend vor neuen Herausforderungen. Zusätzlich zu den strengen Regeln und Vorschriften bezüglich VOC (Volatile Organic Compounds) in Bauten- und Industriebeschichtungen gewinnen neue Trends, wie Nachhaltigkeit, zunehmend an Bedeutung.

Daraus ergibt sich eine neue Chance für Harze auf der Basis natürlicher Rohstoffe, wie aus Saatenöl hergestellte Alkydharze. Die Regulierung von VOC hat zur Entwicklung wässriger Alkydbeschichtungen als Ersatz für lösemittelhaltige Alkydbeschichtungen geführt. Allerdings erfüllen diese nicht immer die anspruchsvollen Leistungsanforderungen des obersten Marktsegments (z. B. Metallschutz). Die Branche hat darauf reagiert und lösemittelhaltige Alkydbeschichtungen mit einem hohen Feststoffgehalt entwickelt.

Alkydharze mit hohem Feststoffgehalt können durch die Herstellung von langöligem Alkydharzen mit niedrigerer Viskosität erzeugt werden. Solche Harze werden durch die Verringerung des Molekulargewichts mithilfe hochgradig funktioneller Polyole hergestellt. Allerdings kann hierdurch die Trocknungszeit und Härte der resultierenden Beschichtung erheblich beeinträchtigt werden. Außerdem können bestimmte hochgradig funktionelle Polyole dazu führen, dass das Alkydharz während der Herstellung geliert, sodass häufig die Verwendung eines Kettenabbrechers, wie Benzoesäure, notwendig wird, um das Risiko der Gelierung zu senken.

Bei Verwendung eines harzhaltigen Polyols, wie Styrol-Allylalkohol-Copolymer, hingegen besteht keine Notwendigkeit für einen Kettenabbrecher. Eine Erklärung hierfür könnte darin liegen, dass der aromatische Ring in diesem Copolymer eine sterische Hinderung bewirkt und so die leichte Reaktion einiger Hydroxylgruppen unterbindet. Styrol-Allylalkohol-Copolymer (SAA-Copolymer) ist ein hartes, harzhaltiges Polyol mit niedrigem Molekulargewicht, das primäre Hydroxylgruppen und aromatische Strukturen enthält. Es wird durch radikalische Polymerisation von Styrol- und Allylalkoholmonomeren hergestellt [1, 2] (Abb. 1).

Es wurde berichtet, dass die teilweise Ersetzung von Pentaerythritol und Phthalsäureanhydrid mit SAA-Copolymer das Molekulargewicht (Mw) eines langöligem Alkydharzes verringert, ohne dabei das zahlenmittlere Molekulargewicht (Mn) signifikant zu verändern [3]. Die Reduzierung der Polydispersität (Mw/Mn) ermöglicht eine signifikante Herabsetzung der Viskosität des Alkydharzes, ohne die Leistung der Beschichtung stark zu beeinträchtigen. Daher können mit Styrol-Allylalkohol modifizierte Alkydharze mit hohem oder sehr hohem Feststoffgehalt formuliert und zugleich eine gute Verarbeitungsviskosität bewahrt werden.

Alternativen beeinträchtigen Trocknungseigenschaften

Neben den VOC-Beschränkungen mit ihren Folgen für lösemittelhaltige Beschichtungen auf Alkydbasis wurden inzwischen weitere Inhaltsstoffe, die typischerweise in Beschichtungsformulierungen vorkommen, als bedenklich eingestuft. Zum einen wurden Kobalt-Trockner von der Europäischen Union als Stoffe mit hohem toxischem Potenzial identifiziert, was auf dem Markt zu einem Bedarf an kobaltfreien Alternativen für Formulierungen geführt hat. Zum anderen hat die Europäische Kommission Methylglykoxim (MEKO) als karzinogen der Kategorie 1B eingestuft und damit den Konzentrationsgrenzwert auf $\geq 0,1$ % festgesetzt (ATP 15, Anhang VI Teil 3). Seit dem 1. März 2022 dürfen Formulierer MEKO nicht mehr in Konzentrationen verwenden, die diesen Grenzwert erreichen oder überschreiten. Diese Verordnung ist zusammen mit den umfangreichen Dokumentationspflichten beim Umgang mit dem Rohstoff aufgrund seiner Gefahreneinstufung ein erheblicher regulatorischer Anreiz, Alkydformulierungen ganz ohne diesen Rohstoff zu entwickeln.

Tab. 1 // Typische Eigenschaften des verwendeten Styrol-Allylalkohol-Copolymers.

Typische Eigenschaften	SAA
zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) gemäß GPC	1500
gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) gemäß GPC	3000
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	210
Hydroxylgehalt, Gew.-%	6,4
Äquivalentgewicht	267
Glasübergangstemperatur (Tg), °C	62
APHA-Farbzahl (30 % in MEK)	40
relative Dichte	1,05

Die Verwendung alternativer Trockner und Antihautmittel verändert jedoch die Trocknungseigenschaften der Beschichtung, sodass eine Neuformulierung notwendig wird.

Zunächst wurde zunächst unter Verwendung eines Styrol-Allylalkohol-Copolymers und eines harzhaltigen Polyols ein langöliges Alkydharz mit hohem Feststoffgehalt hergestellt. Die molare Zusammensetzung dieses Styrol-Allylalkohol-Copolymers besteht zu 70 % aus Styrol und zu 30 % aus Allylalkohol. Tab. 1 fasst die typischen Eigenschaften dieses Styrol-Allylalkohol-Copolymers zusammen.

Als Nächstes wurde die oxidative Lufttrocknung (Härtung) dieses Alkydharzes auf SAA-Basis mit unterschiedlichen Kombinationen von Trockner/Antihautmittel untersucht, die den neuen Marktanforderungen entsprechen, also kein Kobalt oder MEKO enthalten. Die Auswahl dieser Inhaltsstoffe und die Optimierung ihrer Konzentration erfolgten im Hinblick auf die Aushärtungszeit unter Verwendung eines Trocknungszeitmessgeräts. Außerdem wurde die Härte der Beschichtung als Funktion der Trocknungszeit gemessen.

Experiment

Die Herstellung von Alkydharzen ist in Fachkreisen allgemein bekannt. Zwar werden die Mengen der Inhaltsstoffe (Saatenöl, Polyol und Anhydrid) angegeben, der Grad der Verwendung von Lösemittel (Xylo) zum Entfernen von Wasser durch Azeotropdestillation wird

Ergebnisse auf einen Blick:

- Die Kombination eines Trockners auf Manganbasis und eines MEKO-freien Antihautmittels zeigte sich vielversprechend und ein optimaler Gehalt wurde bestimmt.
- Ein Styrol-Allylalkohol-Copolymer wurde zur Herstellung eines Alkydharzes mit hohem Feststoffgehalt verwendet, das durch eine niedrige Viskosität gekennzeichnet ist.
- Die erfolgreiche Härtung mit einem kobaltfreien Trockner in Gegenwart eines MEKO-freien Antihautmittels bietet Formulierern eine Alternative, die den strengeren Vorschriften gerecht wird.

Tab. 2 // Ergebnisse des Trocknungszeitmessgeräts im Vergleichstest.

Alkydharz	Trockner	Antihautmittel	2. Phase (Std.)	3. Phase (Std.)	4. Phase (Std.)
Vergleich	Mn	SH	2,1	4,5	8,3
SAA	Mn	SH	2,5	2,7	9
Vergleich	Fe	AHM	2,3	9	12
SAA	Fe	AHM	3,4	3,7	15,2

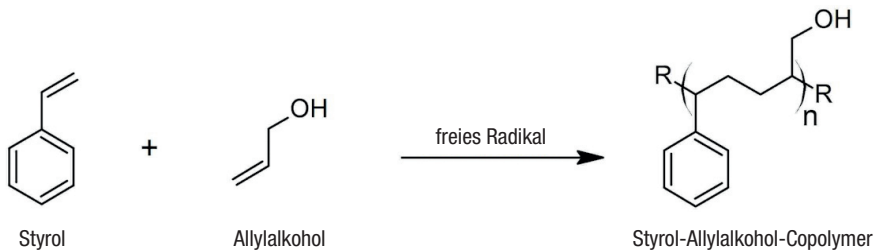


Abb. 1 // Synthese des Styrol-Allylalkohol-Copolymers.

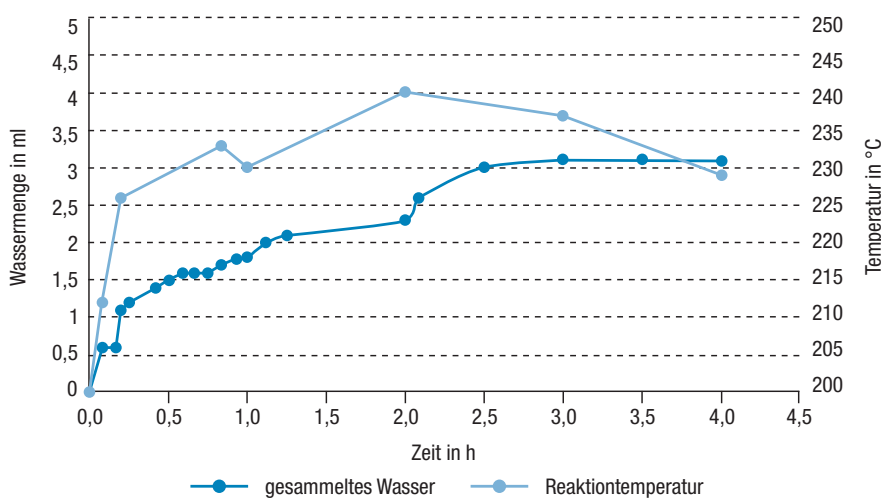


Abb. 2 // Entwicklung des gesammelten Wassers und der Reaktionstemperatur.

jedoch selten erwähnt. Dies ist jedoch eine wichtige Überlegung zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen bei der Herstellung des Alkydharzes, vor allem solcher mit hohem Feststoffgehalt.

Die Herstellung des Alkydharzes erfolgte mit dem Standardverfahren in zwei Schritten. Sojaöl als Saatenöl wurde mit Pentaerythritol und Phthalsäureanhydrid verwendet. Außerdem wurde Styrol-Allylalkohol-Copolymer als harzhaltiges Polyol in einem Gewichtsanteil von 5 %, bezogen auf den Feststoffgehalt des Harzes, verwendet. Diese Zusammensetzung bildet einen Ausgangspunkt und konnte weiter optimiert werden, insbesondere hinsichtlich der verwendeten Menge an Pen-

taerythritol und Phthalsäureanhydrid.

Die detaillierte Rezeptur zur Herstellung des langölgigen Alkydharzes mit hohem Feststoffgehalt ist im Folgenden angegeben:

1. Schritt – Alkoholyse: Sojaöl (61,6 g), Pentaerythritol (13,3 g), Styrol-Allylalkohol (5 g) und Dibutylzinnoxid (0,05 g) wurden in einen 250-ml-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Wasserabscheider und Kondensator, einer Stickstoffzufuhr und einem Thermometeradapter versehen war. Der Hauptals des Kolbens wurde freigelassen, um die Probenahme während der Reaktion zu ermöglichen. Die Geräte wurden 5 min lang mit Stickstoff gespült, danach wurde die Reaktionsmischung unter Rühren mit einem Mag-

netrührer bei 1500 U/min auf 250 °C erhitzt (am Heizblock eingestellte Temperatur: 270 °C). Nachdem die Temperatur des Heizblocks 250 °C erreicht hatte, wurde die Reaktion 30–60 min lang durchgeführt. Der erste Reaktionsschritt wurde beendet, als eine Probe der Reaktionsmischung im Verhältnis 1 : 1 in heißem Methanol löslich war.

2. Schritt – Polymerisation: Die Reaktionsmischung wurde auf 180 °C abkühlen gelassen (Heizplatte herabreguliert, ungefähr 10 min), dann wurde der Wasserabscheider zum Teil mit Xylol befüllt (11 ml). Phthalsäureanhydrid (22,9 g) und Xylol (15 g) wurden zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Heizplatte wurde wieder in Position gebracht und die eingestellte Temperatur auf 310 °C erhöht, um die Erhitzung wiederaufzunehmen. Als Beginn der Reaktionsdauer wurde der Zeitpunkt herangezogen, zu dem sich die ersten Tropfen Destillat in der Bürette sammeln (Reaktionstemperatur zu diesem Zeitpunkt ca. 230 °C). Die Reaktion wurde 4–6 Stunden durchgeführt, wobei die Reaktionstemperatur durchgängig überwacht wurde (250 °C nach ca. 1 Stunde erreicht, danach dauerhaft 250–260 °C). Nach 4 Stunden wurde mit der Messung des Säuregehalts begonnen. Der Destillationsweg und der Reaktionskolben waren mit Aluminiumfolie isoliert, um den Wärmeverlust zu reduzieren und die Reaktionstemperatur aufrechtzuerhalten.

Die Reaktion wurde als beendet angesehen, sobald ein Säuregehalt < 10 mg KOH/g erreicht wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf 170–180 °C abkühlen gelassen, dann wurden 33 g Lösungsbenzin hinzugefügt.

Die gesammelte Wassermenge und die Reaktionstemperatur des Harzes wurden im Verlauf der Reaktion regelmäßig überprüft: Abb. 2 zeigt die Ergebnisse dieser Überprüfung während der Polymerisationsphase der Reaktion. Nach 3 Stunden wurde keine weitere Zunahme des gesammelten Wassers beobachtet, ein Hinweis darauf, dass zu diesem Zeitpunkt wahrscheinlich eine fast vollständige Umsetzung erfolgt war. Es ist auch zu erkennen, dass die Reaktionstemperatur gegen Ende der Reaktion abnimmt, während die an der Heizplatte eingestellte Temperatur unverändert blieb.

Es wurde beobachtet, dass vier Stunden ausreichten, um für das oben beschriebene Harz den gewünschten Säurewert zu erhalten.

Der nicht flüchtige Gehalt der resultierenden Harzlösung wurde durch Erhitzen der Harzlösung (ca. 1 g) für 1 Stunde bei 120 °C bestimmt, damit der Säuregehalt des Harzes gemäß ASTM D1639 berechnet werden konnte. Nach der Zugabe des Lösungsbenzins weist das resultierende Alkydharz auf SAA-Basis einen gemessenen Feststoffgehalt von 74 % auf, was bedeutet, dass am Ende der Reak-

tion nur ca. 2 g Xylol in dem Harz verbleiben. Das übrige Xylol (ca. 13 g) ist mit dem Wasserabscheider entfernt worden. Der Säurewert des Alkydharzes beträgt 1,5 mg KOH/g Harzfeststoff.

Vorschriftenkonforme Beschichtungsformulierung

Die Entwicklung einer nicht pigmentierten Beschichtungsformulierung, die den neuen Marktanforderungen an Trockner und Antihautmittel (frei von Kobalt bzw. MEKO) entspricht, ist der nächste Schritt.

Zunächst wurden in einem schnellen Screening ein kommerziell erhältliches alternatives Trocknungs- und Antihautmittel ausgewählt. Hierzu wurde für zwei Trockner (einer auf Manganbasis und einer auf Eisenbasis) mit jeweils einem anderen MEKO-freien Antihautmittel die Trocknungsentwicklung des Klarlacks untersucht. Ihr Gehalt wurde jeweils auf den mittleren Wert des empfohlenen Bereichs eingestellt: 1,8 % der Harzfeststoffe bzw. 1,5 % der Gesamtformulierung. Das Alkydharz auf SAA-Basis wurde mit einem im Labor hergestellten Alkydharz verglichen, das keinen SAA enthielt. Da dieses zum Vergleich herangezogene Alkydharz eine sehr hohe Viskosität hatte, wurde der Gesamtfeststoffgehalt der Klarlackformulierungen auf nur 65 % eingestellt, um Verarbeitungsprobleme mit dem Vergleichsalkydharz aufgrund seiner Viskosität zu vermeiden. Außerdem enthielt die Klarlackformulierung ein polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan als Benetzungsadditiv.

Die Trocknungszeit der Beschichtungen auf Alkydharzbasis wurde mit einem Trocknungszeitmessgerät gemäß ISO 9117-4 gemessen. Ein 100 µm dicker feuchter Beschichtungsfilm wurde auf eine Glasplatte aufgetragen und dann wurde sofort damit begonnen, über eine Zeitdauer von 24 Stunden eine Tastnadel durch die Beschichtung zu ziehen.

Die verschiedenen Trocknungsphasen wurden anhand des Erscheinungsbildes der von der Tastnadel hinterlassenen Spur in der Beschichtung bestimmt. Die unterschiedlichen Phasen sind in Abb. 3 dargestellt und kön-

Tab. 3 // Zusammenfassung der Ergebnisse des Trocknungszeitmessgeräts für das Harz auf SAA-Basis.

Mn-Trockner (Gew.-% dwe Feststoffe im Harz)	Antihautmittel (Gew.-% an der Gesamtheit)	2. Phase (Std.)	3. Phase (Std.)	4. Phase (Std.)	Zeit bis zur Hautbildung (Tage)
0,5	0	4,8	7,8	23	10
0,5	1,1	4,6	7	14,3	10
1,8	1,5	2,5	2,7	9	> 14
1,8	0,7	2,3	2,4	8,9	6
3	0	0,9	1,2	10,3	1

Tab. 4 // Endgültige Klarlackformulierung.

	Vergleich	SAA
Alkydharz (g)	18,0 (69 % s.c.)	18,0 (74 % s.c.)
zusätzliches Lösungsbenzin (g)	0,7	2
Mn-Trockner (g)	0,2	0,21
SH-Antihautmittel (g)	0,3	0,32
Benetzungsadditiv (g)	0,05	0,05
Feststoffgehalt d. Formulierung (%)	64,8	65

Tab. 5 // Filmdicke und Pendelhärte nach König.

Alkydharz	Filmdicke (µm)	Härte, 3 Tage (s)	Härte, 7 Tage (s)	Härte, 14 Tage (s)
Vergleich	70	14,2 ± 0,7	16,2 ± 0,5	15,9 ± 0,4
SAA	50	13,0 ± 0,2	14,0 ± 0,2	14,4 ± 0,5



Abb. 3 // Trocknungsphasen einer Beschichtung, wie sie während der Prüfung mit einem Trocknungszeitmessgerät zu erkennen sind.

nen wie folgt beschrieben werden: 1. Phase = Beginn der Prüfung, 2. Phase = staubtrocken, 3. Phase = klebfrei, 4. Phase = trocken und 5. Phase = ausgehärtet.

Die in Tab. 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der Trockner auf Manganbasis, wie nach aktuellem Kenntnisstand zu erwarten war, effizienter ist und eine schnellere Härtung des Alkydharzes bei Umgebungstemperatur bewirkt (3. und 4. Phase).

Daher fiel die Entscheidung für die weitere Untersuchung der Klarlackzusammensetzung auf die Kombination von Mn-Trockner und SH-Antihautmittel.

Optimales Additivverhältnis

Das Alkydharz auf SAA-Basis wurde unter Verwendung einer statistischen Versuchsplanung (SVP) mit unterschiedlichen Mengen des Trockners auf Manganbasis und des SH-Antihautmittels formuliert. Auf diese Weise konnte der Einfluss des jeweiligen Gehalts auf das Trocknungsverhalten untersucht und der jeweils optimale Anteil bestimmt werden. Tab. 3 fasst die Daten für das Alkydharz auf SAA-Basis zusammen.

Diese Daten zeigen, dass der mittlere Wert des empfohlenen Anteils des Mn-Trockners und SH-Antihautmittels, 1,8 % der Harzfeststoffe bzw. 1,5 % der Gesamtformulierung, fast dem Optimum entspricht. Eine signifikant niedrigere Menge an Mn-Trockner wirkt sich negativ auf die Trocknungsentwicklung aus, während eine signifikant größere Menge keinen nennenswerten Einfluss auf die Trocknungsentwicklung hat. Es ist zu sehen, dass die im Screening verwendete Menge des Antihautmittels ebenfalls nahe am Optimum liegt.

Auf der Grundlage dieser Daten aus der SVP-Studie wurde der endgültige Anteil für den Mn-Trockner auf 1,6 % der Harzfeststoffe und für das Antihautmittel auf 1,6 % der gesamten Lackformulierung festgesetzt. Die endgültige Zusammensetzung der pigmentlosen Beschichtung ist in Tab. 4 wiedergegeben und wurde in der weiteren Untersuchung der Härteentwicklung verwendet.

Weitere Optimierung der Härte

Mit einer 80 µm-Spiralrakel wurden die Beschichtungen in Duplikat auf mit Lösemittel abgewischte Glasplatten aufgetragen und bei 23 °C/50 % relativer Feuchtigkeit trocknen gelassen/konditioniert.

Die Härte der Beschichtung wurde als Pendelhärte nach König gemäß ISO 1522:2006 gemessen. Die Härte jeder Beschichtung wurde nach 3 Tagen, 7 Tagen und 14 Tagen geprüft.

Nach Beendigung der Prüfung wurde die Trockenfilmdicke der Beschichtungen mittels Differenz mit einem Messschieber gemessen. Die Daten zur Filmdicke und -härte sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die Härte des Alkydharzes auf SAA-Basis ist etwas geringer als die des Vergleichsharzes. Dies liegt möglicherweise an dem niedrigeren durchschnittlichen Molekulargewicht des Alkydharzes auf SAA-Basis sowie der Herstellung mit einem höheren Verhältnis von Alkohol zu Säure gegenüber dem langölgigen Standardalkyd (1,2 statt 1,15). Es steht zu erwarten, dass durch stöchiometrische Anpassungen eine weitere Optimierung des Alkydharzes auf SAA-Basis möglich ist. Die Viskosität des Vergleichsalkydharzes ist sehr hoch, wodurch die Möglichkeiten zu seiner Formulierung mit hohem Feststoffgehalt aus praktischen Gründen der Verarbeitung stark beschränkt werden. Die Viskosität des Alkydharzes auf SAA-Basis ist hingegen so niedrig, dass es mit einem sehr hohen Feststoffgehalt formuliert werden kann.

Kombination für Alkydharze mit hohem Feststoffgehalt

Dank der Möglichkeit, das Lösemittel (Xylol) im Reaktor auf einem adäquaten Niveau zu halten, war es möglich, unter Verwendung eines Styrol-Allylalkohol-Copolymers ein langölgiges Alkydharz mit ei-

nem sehr niedrigen Säurewert herzustellen. Aufgrund seiner niedrigen Viskosität kann das Alkydharz auf SAA-Basis mit einem hohen Feststoffgehalt formuliert werden. Die Untersuchung der oxidativen Lufttrocknung (Härtung) des Alkydharzes mit einem kommerziell erhältlichen kobaltfreien Trockner und MEKO-freien Antihautmittel zeigte, dass die Kombination eines Trockners auf Manganbasis mit einem bestimmten MEKO-freien, mit SH kodierten Antihautmittel für die oxidative Lufttrocknung langölgiger Alkydharze mit hohem Feststoffgehalt verwendet werden kann. Die Verwendung eines Styrol-Allylalkohol-Copolymers als harzhaltiges Polyol hat dessen Potenzial bei der Formulierung von Alkydharzen mit hohem Feststoffgehalt gezeigt.

Kontakt // claude.nootens@luerchem.com

Literatur

- [1] US-Patent Nr. 2 588 890; 11. März 1952
- [2] Official Digest: Journal of Paint Technology and Engineering; Oktober 1965, S. 1251
- [3] JCT Coatings Tech; Februar 2004, Bd. 1, Nr. 2, S. 40

DR. CLAUDE NOOTENS

studierte Chemie an der Universität Louvain-La-Neuve in Belgien und promovierte 1989 in organischer Synthesechemie.

Er verfügt über mehr als 30 Jahre Erfahrung in den Technologien, die bei der Synthese von lösungsmittel- und wässrigen Polymeren angewandt werden, in der Forschung auf dem Gebiet der Farben, Beschichtungen und Klebstoffe sowie in der Bereitstellung technischer Dienstleistungen für Kunden weltweit. Er ist derzeit bei LuerChem LLC als Technology/Business Development Manager für die Beschichtungsindustrie tätig.



Mehr zum Thema!



11 Ergebnisse für Alkydharze!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360