

Nicht nur bei Hitze



NEUE ANWENDUNGSFELDER DANK SILIKONHARZEN // DIE EIGENSCHAFTEN VON DREI NEUEN SILIKONHARZTYPEN FÜR HITZEBESTÄNDIGE BESCHICHTUNGEN WERDEN BESCHRIEBEN. IN HERKÖMMLICHEN VERFAHREN SIND DIESE HARZE HITZEAUSHÄRTEND. DIE NEUEN HARZTYPEN KÖNNEN JEDOCH MIT HILFE VON KATALYSATOREN BEI RAUMTEMPERATUR AUSGEHÄRTET WERDEN. DIESE HARZE BIETEN ZAHLREICHE VORTEILE, WIE Z.B. NIEDRIGE VISKOSITÄT SOWIE DIE MÖGLICHKEIT, SEHR GROSSE OBJEKTE ZU BESCHICHTEN.

Marco Heuer, Evonik Resource Efficiency

Die chemische Struktur der Silikonharze und Silikon-Hybridharze erzeugen außergewöhnliche Eigenschaftsprofile, die nicht von anderen Harzklassen erreicht werden können. Diese Bindemittel werden in vielen industriellen Anwendungen als Hauptbestandteil eingesetzt. Die Anwendungen reichen dabei von wetter- und chemikalienbeständigen Beschichtungen für Bautenschutz bis hin zu hochtemperaturbeständigen Lacken.

Aufgrund des höheren Silikongehalts und der besseren Hochtemperaturbeständigkeit im Vergleich zu Silikon-Hybridharzen trifft man Silikonharze hauptsächlich bei Beschichtungen im Bautenschutz an. Hochtemperaturbeständige Beschichtungen, z.B. für Abgassysteme, Industrieöfen, Grills oder Brennkammern, sollen Korrosionsschutz und Witterungsbeständigkeit aufrechterhalten. Darüber hinaus müssen sie hohe Anforderungen hinsichtlich thermischer Stabilität erfüllen. Diese Beschichtungen werden üblicherweise auf Stahl mit einer Trockenschichtdicke von 20 – 25 µm appliziert.

In Abhängigkeit vom chemischen Aufbau zeichnen sich Silikonharze besonders durch folgende Eigenschaften aus:

- Thermische Stabilität
- Witterungsstabilität
- Erhaltung der Elastizität auch bei niedrigen Temperaturen
- Chemische Beständigkeit gegen aromatische und aliphatische Lösemittel
- Niedrige Oberflächenspannung
- Hydrophobie, Oberflächenaktivität
- Trenn- und Gleiteigenschaften

Zwei chemische Hauptgruppen hitzebeständiger Silikonharze

Die Silikonharze, die als Bindemittel in Form von Lösungen, Flüssigharzen sowie Emulsionen eingesetzt werden, umfassen im Bereich der hochtemperaturbeständigen Beschichtungen im Wesentlichen die Methyl Silikonharze und die Methyl-Phenyl Silikonharze. Silikonharze, welche nur Phenylgruppen enthalten, werden nur in speziellen Nischenanwendungen eingesetzt, da daraus entwickelte Beschichtungen thermoplastisches Verhalten aufweisen und daher nicht für alle Applikationen geeignet sind.

Methyl Silikonharze sind die Polymethylsiloxane mit dem niedrigsten

organischen Anteil. Ihre Langzeitbeständigkeit liegt zwischen 180 bis 200 °C, kann aber formulierungsabhängig durch die Zugabe von z.B. anorganischen Pigmenten wie Aluminiumplättchen, Glimmer oder Eisenoxidschwarz auf bis zu 600 °C erhöht werden.

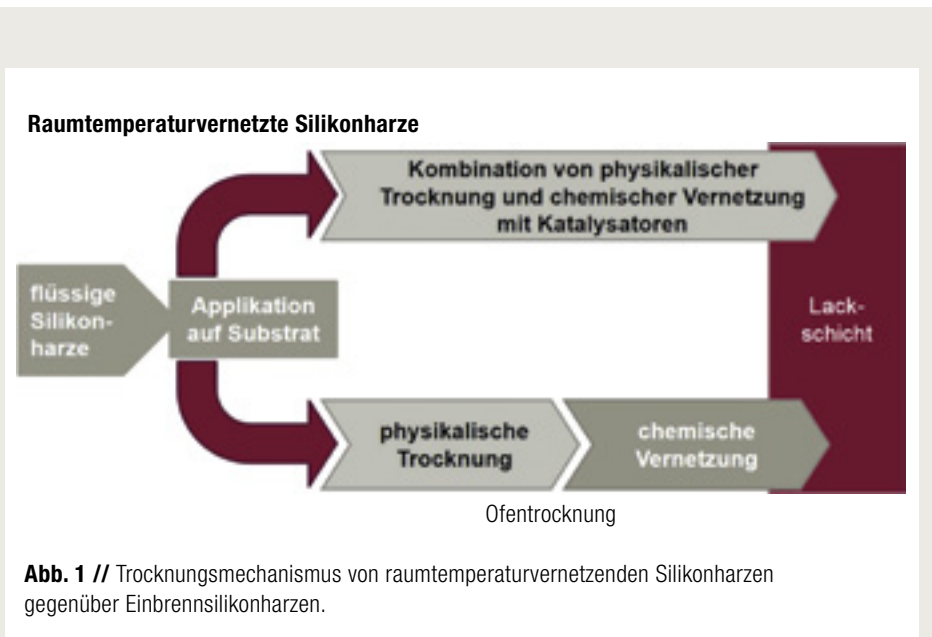
Die Dauerbelastung bei höheren Temperaturen endet in einer möglichen kompletten Oxidation der Methylgruppen. Es verbleibt danach ein SiO₂-Gerüst. Diese chemische Analogie zum Silica erklärt den teilweise anorganischen Charakter dieser Harzklasse. Kommerziell werden Methyl Silikonharze vorzugsweise in Lösemitteln vertrieben. Somit behalten die Harze die folgenden Eigenschaften von Polymethylsiloxanen:

Ergebnisse auf einen Blick

- Silikonharze sind zur Herstellung wärmebeständiger Beschichtungen weit verbreitet. Die Belastungstemperatur dieser Harze liegt bei 200-250 °C, kann jedoch durch den Einsatz geeigneter Pigmente erheblich erweitert werden.
- Die Eigenschaften der beiden zu diesem Einsatzzweck verwendeten Hauptkategorien (Methyl Silikon- und Methyl-Phenyl Silikonharze) werden umrissen. Vernetzung bei hoher Temperatur war bisher das herkömmliche Verfahren. Neuere Harzsorten können jedoch mit Katalysatoren in einer Hydrolyse-/Kondensationsreaktion bei Raumtemperatur ausgehärtet werden.
- Zu den Vorteilen des Aushärtens bei Raumtemperatur zählen die verbesserte Frühwasserbeständigkeit, eine Dauertemperaturbeständigkeit von bis zu 600 °C und geringe Rauchentwicklung bei hohen Temperaturen. Diese Harzsorten ermöglichen außerdem Beschichtungen von Objekten, deren Abmessungen nicht mehr für Öfen geeignet sind.
- Darüber hinaus haben diese Harze ein wesentlich geringeres Molekulargewicht als wärmeaushärtende Harze und können daher mit wenig oder ganz ohne Lösemittel formuliert werden.

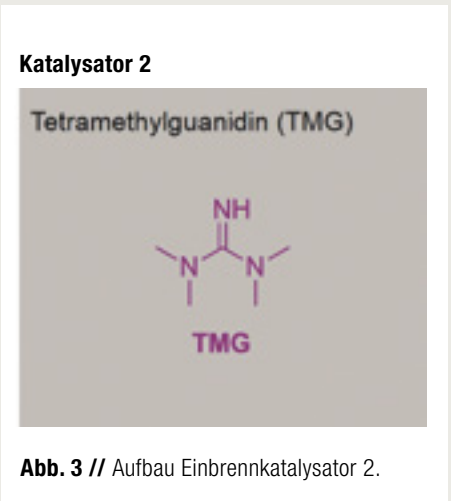
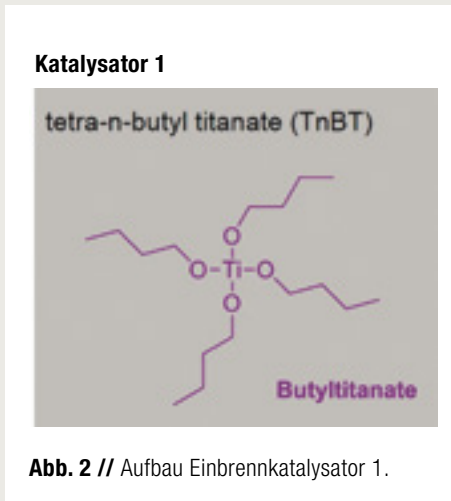
Tab. 1 // Vergleich der Eigenschaften von drei Silikonharzen.

Parameter	“Silikophen AC 900“	“Silikophen AC 950“	“Silikophen AC 1000“
Viskosität (mPas)	130	50	10
Lösemittelgehalt	10%	5%	0%
Funktionalität (Gewichtsprozent)	15 – 20% / Methoxy	18 – 25% / Ethoxy	30 – 40% / Methoxy
Zugabe “Tego Kat 1“ oder “Tego Kat 1“ und “Tego Kat 2“ (Verhältnis 1:1 oder 1:2, bez. auf Festkörper Silikonharz)	0,5 – 5% = 1:1	3 – 6% = 1:2“	1 – 5% “Tego Kat 1“
Pigmentbenetzung			
Flexibilität während des Aufheizens/Haftung auf gewalztem Stahl			
Oberflächentrocknung/Raumtemperaturtrocknung			
Temperaturbeständigkeit 400 °C - 600 °C			
Farbtonstabilität < 400 °C			
Farbtonstabilität > 400 °C			
Xylo Beständigkeit (nach RT Trocknung)			
= geeignet; = gut geeignet; = hervorragend geeignet			



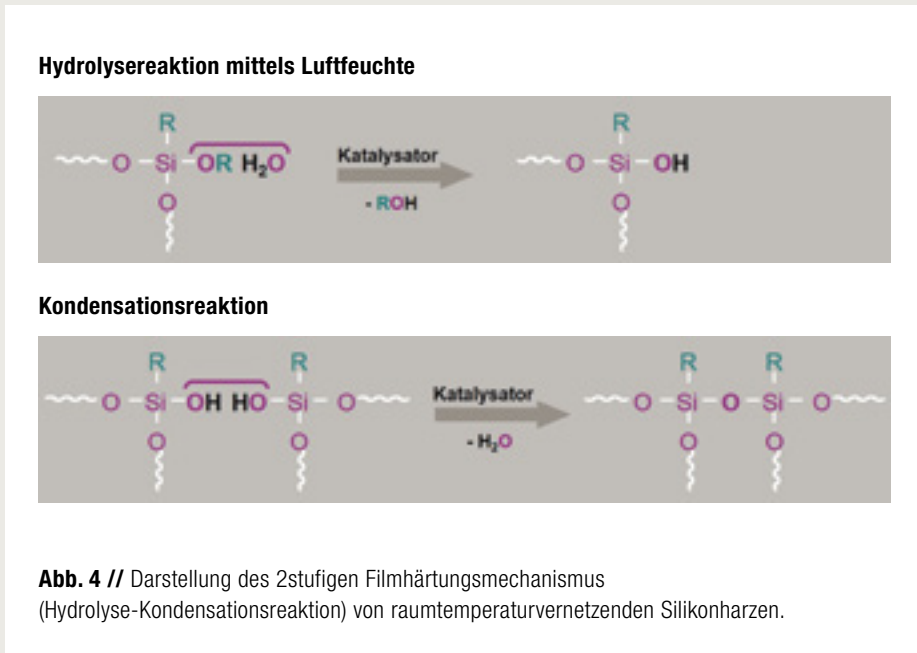
- Relativ hohe Härte
- Niedrige Thermoplastizität
- Schlechte Pigmentaufnahme
- Gute Kompatibilität mit anorganischen, mineralischen Produkten
- Limitierte Verträglichkeit mit organischen Verbindungen
- Gute Frühwasserbeständigkeit, auch bei nur teilweiser Vernetzung
- Wasserabweisende Wirkung nach Vernetzung

Methyl-Phenyl Silikonharze besitzen neben den Methylgruppen auch einen Phenylgehalt von über 20%. Die Phenylgruppen in den Methyl-Phenyl Silikonharzen bewirken eine Steigerung der Dauertemperaturbeständigkeit auf 200 – 250 °C. Auch hier lässt sich die Hitzebeständigkeit – abhängig von der Formulierung – z.B. durch Zugabe anorganischer Pigmente auf bis zu 650 °C, erweitern. Außerdem ist die Verträglichkeit mit organischen Verbindungen wie Harzen oder Co-Bindemitteln deutlich verbessert. Bedingt durch diese verbesserte Mischbarkeit werden die Methyl-Phenyl Silikonharze oftmals als Ausgangspunkt für die Synthese von Hybrid-Silikonharzen verwendet. Allerdings ist auch bei diesen Methyl-Phenyl Silikonharzen die Mischbarkeit mit Methyl Silikonharzen kaum möglich, da die Polaritäten sich zu sehr unterscheiden. Methyl-Phenyl Silikonharze werden kommerziell zumeist in aromatischen Lösemitteln vertrieben.



Einbrennsysteme und Vernetzung bei Raumtemperatur

Prinzipiell können sowohl die Methyl Silikonharze als auch die Methyl-Phenyl Silikonharze in zwei verschiedene Typen unterteilt werden: die klassischen Einbrennsysteme, die bei hohen Temperaturen im Ofen getrocknet werden, um dort ihre endgültigen Filmeigenschaften zu erreichen und die neuartigen vielseitigen raumtemperaturvernetzenden Systeme, die bereits bei Raumtemperatur aushärten. Bei klassischen Einbrennsystemen findet zunächst die physikalische Trocknung statt, d. h. Lösemittel entweichen aus den jeweiligen Lackformulierungen. Im Anschluss daran findet eine durch zugeführte Wärme initiierte chemische Vernetzung der Harzmoleküle statt. Die raumtemperaturvernetzenden Systeme hingegen benötigen keine Zufuhr von Wärme. Physikalische Trocknung und chemische Vernetzung finden hier zeitgleich schon bei Raumtemperatur statt. Die chemische Vernetzung wird hierbei nicht durch zugeführte Wärme, sondern durch die Zugabe von Katalysatoren in Anwesenheit von Luftfeuchte initiiert. In Abb. 1 sind schematisch die unterschiedlichen Aushärtungsbedingungen und die ablaufenden Prozesse



Webcast: Schiffsfarben

ERLEBEN SIE DIE FACHARTIKEL DER AKTUELLEN FARBE UND LACK ONLINE!

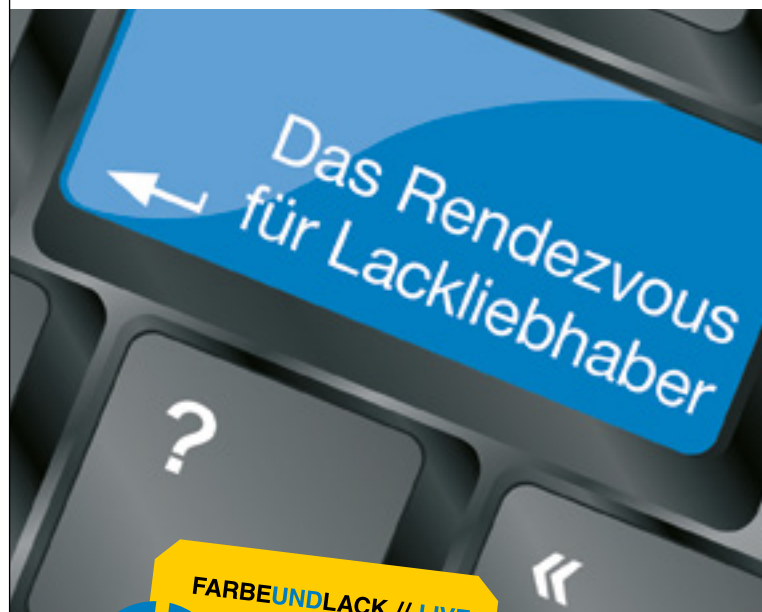
dargestellt. Zur Beschleunigung der Aushärtung der raumtemperaturvernetzenden Systeme in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit ist die Zugabe von geeigneten Katalysatoren – wie z.B. Katalysator 1 (Tetra-n-Butyl titanat, TnBT) oder Mischungen aus Katalysator 1 und Katalysator 2 (Tetramethylguanidin, TMG) – entscheidend. Die chemische Struktur dieser Verbindungen ist in den Abb. 2 bzw. 3 dargestellt. In einer solchen Kombination reagiert der Katalysator 1 als eine Lewis-Säure durch die Ausbildung von chemischen Bindungen zum Polymer, und der Katalysator 2 wirkt als starke Base beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Beide Katalysatoren sind mischbar und löslich in Xylol. Die Zugabemengen liegen zwischen 0,5 – 6%, bezogen auf den Festanteil des verwendeten Silikonharzes. Ein wichtiger Faktor zur vollständigen Vernetzung ist die vorhandene Luftfeuchtigkeit. Ohne diese ist keine Aushärtung zu beobachten, da Wasser für die Hydrolyse der Alkoxy-Funktionalität der raumtemperaturvernetzenden Silikonharze benötigt wird. Erst anschließend findet eine Kondensation der so gebildeten Silanolgruppen bei der Filmhärtung statt. Der Filmhärtungsmechanismus ist also eine gekoppelte Hydrolyse-Kondensations-Reaktion (Abb. 4), die durch Anwesenheit von Wasser (Luftfeuchte) bestimmt wird und keine hohe Temperatur (wie bei den traditionellen Einbrennsystemen unabdingbar) benötigt. Der maßgebliche strukturelle Unterschied zwischen den beiden Bindemittelsystemen ist die Funktionalitätsdichte und das Molekulargewicht (Abb. 5). Die bei hohen Temperaturen im Ofen aushärtenden Einbrennsysteme der Methyl Silikonharze und der Methyl-Phenyl Silikonharze sind im Vergleich zu den raumtemperaturvernetzenden Silikonharzen deutlich höher im Molekulargewicht und haben eine nur sehr geringe Funktionalitätsdichte an Alkoxy- oder Silanol-Gruppen. Typischerweise werden solche Silikonharze für 30 Minuten bei ca. 250 °C eingebrannt, um eine harte, vollständig vernetzte Beschichtung zu erzielen.

Vorteile bei Raumtemperatur-Vernetzung

Bei den raumtemperaturvernetzenden Silikonharzen handelt es sich um hochalkoxyfunktionelle, niedermolekulare Silikonharzelemente. Die geringen Molekulargewichte liefern Produkte mit sehr niedrigen Viskositäten und ermöglichen dadurch eine sehr gute Verarbeitbarkeit, z.B. bei der Spritzapplikation. Zusätzlich verfügen diese Systeme über hohe Wirkstoffgehalte, durch die sich High Solid-Beschichtungssysteme mit sehr niedrigem VOC-Anteil (VOC = Volatile Organic Compound) formulieren lassen. Bei den raumtemperaturhärtenden Methyl Silikonharzen beträgt der Alkoxygehalt in der Regel ca. 15 – 30 Gewichtsprozent und sie sind mit einem Wirkstoffgehalt bis zu 100% kommerziell verfügbar. Im Bereich der Methyl-Phenyl Silikonharze haben erst neueste Entwicklungen in der Katalyse der Hydrolyse/Kondensations-Reaktion die großtechnische Aushärtung bei raumtemperaturvernetzenden Silikonharzen ermöglicht.

Das innovative Methyl-Phenyl Silikonharz hat einen Methoxygehalt zwischen 15 – 20 Gewichtsprozent und einen Wirkstoffgehalt von 90% (Lösemittel Xylol). Bemerkenswert ist hier die niedrige Viskosität von ca. 130 mPas, die dem Lackformulierer eine sehr große Freiheit gibt, da gegebenenfalls nur sehr geringe Mengen an Lösemittel bei der Lackherstellung zugeführt werden müssen. Auch zeichnet es sich durch eine sehr niedrige Rauchbildung beim ersten Einbrennen aus.

Das neu entwickelte High Solid Silikonharz ist – bedingt durch Regularien in einigen Anwendungsbereichen (z.B. HAPS-free) – auf Basis ethoxyfunktioneller Derivate entwickelt worden. Es hat einen Ethoxygehalt zwischen 18 – 25 Gewichtsprozent und einen Wirkstoffgehalt von sogar 95% (Lösemittel Methoxypropylacetat), mit einer herausragenden Viskosität von nur ca. 50 mPas, das sich für sehr lösemittelarme Lacksysteme hervorragend eignet. Generell zeichnen sich die ausgehärteten Filme der Methyl-Phenyl Silikonharze durch eine gute Haftung, eine gute Flexibilität und eine bessere Kompatibilität zu organischen Komponenten aus. Das Methyl Silikonharz hat einen Me-



FARBEUNDLACK // LIVE
um 11:00 Uhr:
www.farbeundlack.de/live



DER WEBCAST ZUM HEFT.

Jeden Monat neu // Wissen auf den Punkt gebracht.

Tragen Sie sich den monatlichen Jour fixe schon jetzt in Ihren Kalender ein und profitieren Sie von detaillierten Zusatzinformationen zu dem aktuellen Leitartikel in Ihrer FARBE UND LACK.

Das ist Ihre Gelegenheit, um Antworten auf Ihre Fragen zu erhalten.

Seien Sie dabei!

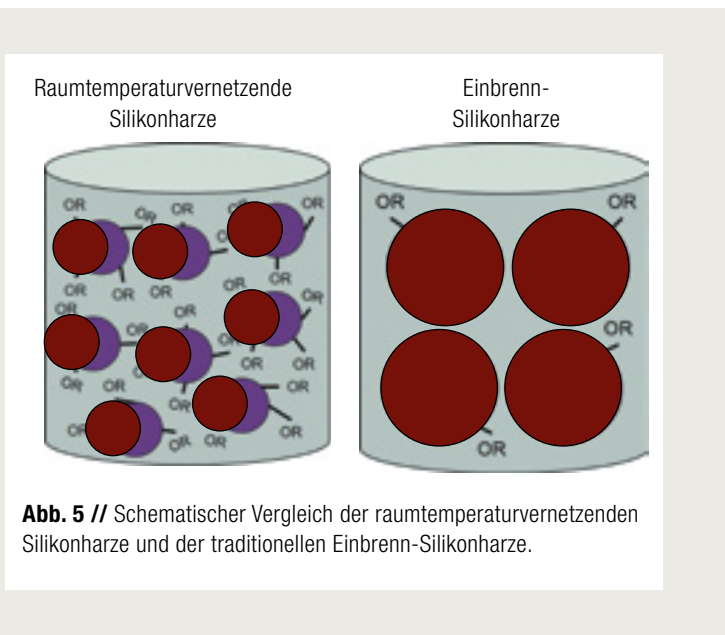
10. August 2016 // 11.00 Uhr //

Schiffsfarben

14. September 2016 // 11.00 Uhr //

Bodenbeschichtungen





thoxylgehalt zwischen 30 – 40 Gewichtsprozent und einen Wirkstoffgehalt von 100%. Gepaart mit einer extrem niedrigen Viskosität von ca. 10 mPas macht dies die Lösemittelzugabe bei der Lackformulierung nahezu überflüssig. Die Rauchbildung ist bei dem ersten Einbrennvorgang fast komplett zu vernachlässigen. Die ausgehärteten Filme haben eine große Härte, zeigen eine sehr gute Farbtonstabilität und eine starke Hydrophobierung. Die Vorteile, die sich durch die Trocknungsmöglichkeiten bei Raumtemperatur ergeben, sind offensichtlich. Die Ofentrocknung bei hohen Temperaturen limitiert die Größe der zu beschichtenden Gegenstände auf die Maße des Ofens. Beim raumentemperaturvernetzenden Silikonharz können demgegenüber auch große Objekte (die normalerweise zu groß für einen Ofen sind) mit Lacken auf Basis von hochhitzebeständigen Silikonharzen im Freien beschichtet werden. So ergeben sich weitere Anwendungsfelder im Bereich der hochtemperaturbeständigen Beschichtungen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei der Vernetzung dieser Harze größere Mengen Alkohol frei werden. Nicht zuletzt kann der Energieverbrauch bei den raumentemperaturvernetzenden Silikonharzen im Vergleich zur Ofentrocknung deutlich gesenkt werden.

Vorteile der Harzentwicklungen – eine Zusammenfassung

Der wirtschaftliche Erfolg der Silikonharze im Bereich der hochtemperaturbeständigen Beschichtungen beruht auf ihren speziellen Eigenschaften. Neben den klassischen Einbrennsystemen haben raumentemperaturvernetzende Systeme einen immer größeren Erfolg. Die Aushärtung bei Raumtemperatur wird bei diesen Systemen durch eine spezielle Katalyse in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit erreicht und spart damit die für das Einbrennen notwendige Energie. Eine Limitierung der Größe der zu beschichtenden Teile durch die Größe des Ofens entfällt, wodurch sich weitere Anwendungsfelder – speziell im industriellen Bereich – eröffnen. Die Rauchbildung – wie bei traditionellen Einbrenn-Silikonharzen vorhanden – ist deutlich reduziert, ebenso der VOC-Gehalt. So werden auch die ständig steigenden Vorgaben nach umweltfreundlicheren Beschichtungssystemen erfüllt.

MARCO HEUER

studierte Chemie und Technologie der Farben und Lacke an der UGHS Paderborn und schloss sein Studium zum Diplom-Chemie-Ingenieur 1995 ab. Nach mehreren Jahren in der Lackindustrie wechselte er 2006 zur nanoresins AG und Hanse-Chemie AG in Geesthacht, die seit 2011 Teil der Evonik Industries AG sind. Seit April 2015 leitet er bei Evonik Resource Efficiency GmbH, BL Coating Additives, als Direktor die Anwendungstechnik für industrielle Anwendungen.



MARCO HEUER
Evonik

Hitze standhalten

INTERVIEW // MIT HILFE VON KATALYSATOREN KÖNNEN SILIKONHARZE AUCH BEI RAUMTEMPERATUR AUSGEHÄRTET WERDEN.

Immer mehr hitzebeständige Silikonbeschichtungen können bei Raumtemperatur ausgehärtet werden. Wo liegen hier die Grenzen und wann setzen Sie immer noch hitzeaushärtende Beschichtungen ein?

Hitzebeständige Silikonbeschichtungen, die bei Raumtemperatur aushärten, benötigen einige Zeit, bis der gesamte Härtungsprozess abgeschlossen ist. Deshalb bringt der Einsatz solcher Beschichtungen für große Bauteile – wie z.B. Industrie-Schalldämpfer oder Chemieanlagen – einen enormen Vorteil. Bei kleineren Bauteilen – wie z.B. Abgassysteme für Pkw, die in hohen Stückzahlen mit hitzebeständigen Silikonbeschichtungen hergestellt werden – ist jedoch der Durchlauf von entscheidender Bedeutung und somit eine beispielhaften Anwendung für hochhitzebeständige Beschichtungen.

Wieviel Luftfeuchtigkeit wird für das Aushärten bei Raumtemperatur benötigt und lässt sich diese Art Beschichtungen z.B. auch in Wüstenregionen einsetzen?

Der Bedarf an Luftfeuchtigkeit ist sehr gering. Der Aushärtungsmechanismus funktioniert sogar in wüstenähnlichen Gebieten. In Regionen mit höherer Luftfeuchtigkeit gibt es keine Nachteile beim Durchhärten. Die Filmschichtdicke hat einen wesentlich größeren Einfluss, d.h. ein stärkerer Film benötigt mehr Zeit, um vollständig durchzuhärten.

// Kontakt: marco.heuer@evonik.com
Das Interview führte Jan Gesthuizen.



Epoxidharze

**Michael Dornbusch // Ulrich Christ // Rob Rasing // 2015 // 263 Seiten // gebunden // 149,- € // Bestell-Nr. 596
Als eBook mit Best-Nr. 596_PDF**

JETZT BESTELLEN:
www.farbeundlack.de/shop
bestellung@vincentz.net



Epoxidharze

VON MICHAEL DORNBUSCH,
ULRICH CHRIST UND ROB RASING

Epoxidharze sind aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften in der Beschichtungsindustrie verbreitet wie kaum eine Bindemittelklasse. In ihrem neuen Fachbuch erläutern die Autoren Dornbusch, Christ und Rasing die Grundlagen der Chemie der Epoxygruppe und vermitteln anhand konkreter Formulierungen den Einsatz der Epoxy- und Phenoxyharze in industriellen Beschichtungen – u.a. für Korrosionsschutz, Bodenbeschichtungen, Pulverlacke und Doseninnenbeschichtungen. „Epoxidharze“ liefert einen qualifizierten Überblick zum Thema, der keine Fragen offen lässt! **Auch als eBook erhältlich!**



IHR SEMINAR ZUM BUCH

Epoxidlacke

20.09.2016 // ESSEN

www.farbeundlack.de/seminare

