

Synthetische Bindemittel – eine Einführung

Als unsere Vorfahren vor über 30.000 Jahren damit begannen vor allem ihre Jagdtiere an die Wände von Höhlen zu malen, waren sie schon darauf bedacht, diese Kunstwerke zu erhalten. Es wird angenommen, dass die verwendeten Farbkörper (Erdfarben mit Eisenoxiden, Kalk und Holzkohle) mit Tierblut, Eiklar und Pflanzensäften (vielleicht auch schon mit Baumharzen)angepastet und dann aufgetragen wurden. Die Farbkörper wurden von solchen Materialien gebunden und die Kunstwerke haben sich tatsächlich über sehr lange Zeiten erhalten.

Die Vorstellung, dass Farbkörper (Pigmente) für eine beständige Applikation benetzt und gebunden werden müssen, führte in unserem Sprachraum zu der Bezeichnung **Bindemittel** (engl.: binder) für die verwendeten Substanzen.

In der Antike gab es als Bindemittel vor allem Löschkalk, Bitumen, sogenannte **trocknende Öle** und **Baumharze (Naturharze)**. Im Mittelalter wurden Beschichtungsmittel auf Basis verschiedener Öllacktechniken (Standöle, Firnisse) entwickelt. Dann richtete sich das Augenmerk nicht nur auf dekorative bzw. künstlerische Effekte und auf die Beständigkeit, sondern auch noch auf den Schutz verschiedener Untergründe (Substrate: Holz, Metall).

In der Neuzeit wurden sogenannte Ölverkochungen mit Bernstein oder mit aus Asien und Afrika importierten Kopalen (recentfossile Baumharze) hergestellt. Der dann aufkommende Begriff **Lack** leitet sich von dem Sanskrit-Wort ‚laksha‘ für das Zahlwort für ‚hunderttausend‘ ab. Damit war die Vielzahl der Schildläuse gemeint, deren Sekret von den Zweigen, die sie befallen hatten, als Schellack^[2] gewonnen wird. Schellack wurde vor allem als Bindemittel für Polituren auf Holz verwendet. Das Wort Lack hat in der deutschen Sprache heute eine verallgemeinernde Bedeutung, nahezu vergleichbar mit dem Begriff Beschichtungsmittel (engl.: coating).

Als mit der beginnenden Industrialisierung die Nachfrage nach Beschichtungsmitteln stieg und natürliche Rohstoffe des Imports – auch wegen kriegerischer Auseinandersetzungen – knapp wurden, begann die Suche nach Ersatzstoffen. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde versucht, durch die dann ebenfalls

aufstrebende wissenschaftliche und technische Chemie, Substanzen zu finden, die vor allem die Naturharze ersetzen konnten. 1902 wurde das erste sogenannte **künstliche Harz**^[3] (**Kunstharz**) großtechnisch hergestellt.

Bis Mitte des 20. Jahrhunderts wurden dann alle der heute verfügbaren Rohstoffklassen synthetisiert.

Was ist ein synthetisches Bindemittel?

Der Begriff Kunstharz ist aktuell noch gebräuchlich, weil es sich bei den hier beschriebenen Produkten nicht nur um harzartige Substanzen handelt, wird die Bezeichnung **synthetische Bindemittel** gewählt.

Wie sind synthetische Bindemittel zu charakterisieren?

Substrate werden mehr oder weniger dick beschichtet. Die Schichten werden als **Filme** bezeichnet. Das Wort Film wurde am Ende des 19. Jahrhunderts aus dem Englischen übernommen, dort bedeutet es dünne Haut oder Überzug, und ist mit dem Wort ‚Fell‘ verwandt. Filme von Beschichtungsstoffen bestehen immer aus Bindemitteln; sie enthalten ggf. Pigmente und pigmentähnliche Füllstoffe, dazu nichtflüchtige Additive, die meistens nur sehr kleine Mengenanteile ausmachen. Größere additive Zusätze sind z.B. Weichmacher.

Die Bindemittel sind dabei die eigentlichen Träger der Filmbildung. Bei der Synthese von Bindemitteln waren die Naturharze das Vorbild. Harze sind im physikalischen Sinne keine Festkörper, denn sie bestehen aus ungeordneten Molekülen, wie Flüssigkeiten, die praktisch nicht untereinander beweglich sind. Es handelt sich eigentlich um Flüssigkeiten mit sehr hohen Viskositäten oder um erstarrte Schmelzen. Werden organische Substanzen nach der Größe ihrer Moleküle und nach deren Fähigkeit sich zueinander zu ordnen sortiert, dann gehören die Moleküle von Harzen zu dem Bereich mit ziemlich großen Molekülen, die aber untereinander ein nur geringes Assoziationsverhalten zeigen. Daher gehören die Moleküle der synthetischen Bindemittel, zumindest aber die der Filme daraus, zu den **Polymeren**. Polymere entstehen durch chemische Verknüpfung kleiner Moleküle, der Monomere bzw. der **Bausteine**, zu größeren Molekülen.

Unabhängig von ihren stofflichen Bestandteilen werden Polymere durch die Größe und Struktur ihrer Moleküle charakterisiert. Weil die Synthese von Polymeren – mit wenigen Ausnahmen – statistischen Regeln folgt (im Unterschied zu vielen Biosynthesen), entstehen Gemische unterschiedlich großer Moleküle – eine **molare Größenverteilung**. Für die Größe der Polymermoleküle werden daher Mittelwerte angegeben. Die Bildung des Mittelwerts über die Anzahl der unterschiedlich großen Moleküle ergibt das **Zahlenmittel der Molmassen** (M_n , average number molecular weight). Der Mittelwert bezogen auf die

Massen der unterschiedlich großen Polymermoleküle wird als **Massenmittel der Molmassen** (M_w , average weight molecular weight) bezeichnet. Da die Massen der größeren Moleküle für die Mittelwertberechnung viel größere Anteile beitragen als ihre Anzahl, sind die Massenmittel der Molmassen stets höher als die Zahlenmittel. Der Quotient aus dem Massenmittel und dem Zahlenmittel wird als Dispersität (D_M) bezeichnet. Die Dispersität ist ein Maß für die Größe der Uneinheitlichkeit (Molmassenverteilung) der Polymere. Die Formel 0.1 stellt die Zusammenhänge dar.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad m = n \cdot M \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot M_i} \quad D_M = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Molmasse (Zahlenmittel)

Molmasse (Massenmittel)

Dispersität

Formel 0.1: Mittelwerte der Molmassen und Dispersität

Molmassen und Molmassenverteilungen von Polymeren werden mit der Gel-Permeations-Chromatographie ^[4] (GPC) bestimmt. Dabei passiert eine sehr verdünnte Lösung des Polymeren (meistens in Tetrahydrofuran) eine Chromatographie-Säule, die ein poriges Gel enthält. Die Verweilzeit der gelösten Polymermoleküle in den Poren der Säule ist abhängig von ihrer Größe. Kleine Moleküle retendieren länger in den Poren des Säulenmaterials als große. Gemessen wird die Konzentration der Lösung über die Zeit am Ende der Säule, meistens über den Brechungsindex (RI). Die Elutionszeiten werden häufig mit denen von Polystyrolstandards verglichen. Die Ergebnisse stellen also Äquivalente zu den hydrodynamischen Volumen gelöster Polystyrole mit unterschiedlicher Molmasse und enger Molmassenverteilung dar. Sie können daher von der wahren Größe abweichen, wenn Polymermoleküle anders strukturiert sind und andere Wechselwirkungen als das Polystyrol mit dem Säulenmaterial eingehen.

Wenn Polymere aus Monomeren aufgebaut werden, die zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten, entstehen **lineare Polymermoleküle**. Wenn mindestens ein Teil der Monomere mehr als zwei reaktionsfähige Gruppen enthalten, entstehen **verzweigte Polymermoleküle**. Wenn wachsende verzweigte Polymerketten mehr als einmal miteinander verknüpfen, entstehen **vernetzte Polymermoleküle**. Vernetzte Polymere sind nicht mehr löslich oder schmelzbar, d.h. sie können nicht mehr verarbeitet werden.

Des Weiteren wird die Beweglichkeit der Polymermoleküle bestimmt, denn die **molekulare Beweglichkeit** ist die Ursache für die Eigenschaften Härte und Flexibilität von Filmen der Beschichtungsmittel. Die molekulare Beweglichkeit ist stark

abhängig von der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Polymermoleküle sehr klein, sie setzen einer verformenden Kraft einen großen Widerstand entgegen. Dieser Zustand wird mit dem von anorganischen Gläsern verglichen und als **Glaszustand** bezeichnet. Bei höheren Temperaturen, die für jedes Polymer unterschiedlich sind, werden Teile der Moleküle durch mechanische Einwirkungen untereinander beweglich. Bei Aufhebung des mechanischen Einflusses kehren die Molekülteile aber in ihre alte Lage zurück. Dieser Temperaturbereich wird als **elastischer Zustand** bezeichnet. Bei noch höheren Temperaturen ist die Beweglichkeit der Moleküle so groß, dass sie unter mechanischem Einfluss nicht mehr zusammenhalten, d.h. nicht mehr in ihre alte Lage zurückkehren. Das ist der Bereich des **plastischen Zustands** der Polymere, der in eine Schmelze übergeht. Das beschriebene Verhalten lässt sich mit der **dynamisch-mechanischen Thermoanalyse** ^[5] (DMTA) untersuchen. Anhand von Filmstreifen aus den zu charakterisierenden Polymeren, die einer periodischen Dehnung ausgesetzt werden, wird der Widerstand und die Rückstellung der Probe über einen größeren Temperaturbereich gemessen. Gemessen werden die Elastizitätsmoduli ^[6] in Pascal (Pa), der gleichen Dimension eines Drucks. Der **Speichermodul**, das ist der elastische Teil des Schubmoduls (Rückstellenergie) ist im Glasbereich ziemlich hoch

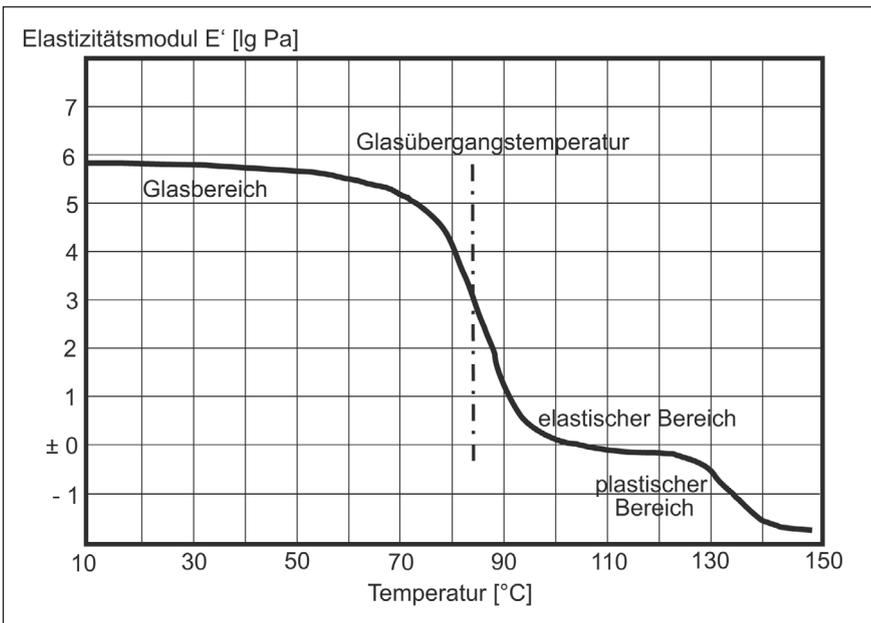


Abbildung 0.1: Werte des Speichermoduls eines Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur

(z.T. über 10^6 Pa). Bei einer bestimmten Temperatur sinkt der Wert über mehrere Zehnerpotenzen, die Probe erreicht den elastischen Zustand. Bei noch höheren Temperaturen beginnt das Polymer zu schmelzen und wird ‚normalen‘ Viskositätsmessungen zugänglich. Die Darstellung der Werte des Speichermoduls eines Polymeren über die Temperatur ist in der Abbildung 0.1 dargestellt.

Der Wendepunkt in der Stufe zwischen Glaszustand und elastischem Zustand der Kurve des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Temperatur wird als **Glasübergangstemperatur** definiert. Die Lage der Glasübergangstemperatur eines Polymeren beschreibt dessen Eigenschaften. Hohe Speichermoduli im Glaszustand und hohe Glasübergangstemperaturen bedeuten hohe Härte und Beständigkeit (hohe Diffusionsdichte, geringere Quellbarkeit). Niedrigere Speichermoduli und niedrige Glasübergangstemperaturen bedeuten hohe Flexibilität aber auch leichtere Quellbarkeit.

Die Glasübergangstemperaturen spielen vor allem eine Rolle bei der Einschätzung der Eigenschaften von Monomeren für Polyacrylatharze (siehe Abschnitt 3.2.2.1.1).

Polymere und Lösemittel

Polymere im Glaszustand sind natürlich nicht zu verarbeiten (Lackherstellung, Applikation). Sie müssen daher zunächst in einen verarbeitungsfähigen Zustand überführt werden. Verarbeitungsfähig sind Lösungen und Dispersionen der Polymere. In besonderen Fällen sind es auch Aerosole (Pulverlacke).

Eine **Lösung** eines Polymers entsteht, wenn die Moleküle eines Polymers mit den Molekülen eines organischen Lösemittels physikalisch interagieren und dabei ihren Molekülverbund mindestens zum Teil aufgeben. Die Lösemittelmoleküle lagern sich an die Polymermoleküle an, fluten den Molekülverbund auf und bilden sogenannte **Solvate**, die fast wie schwache Komplexbindungen aufgebaut sind. Die Solvate werden von freien Lösemittelanteilen getragen und sind darin beweglich. Eine Lösung wirkt daher wie eine homogene Flüssigkeit. Es gelingt den Lösemitteln aber nicht, Lösungen einzelner Polymermoleküle zu bilden. Es sind – vor allem bei den für die Lackformulierung üblichen Konzentrationen – mehr oder weniger große Knäule mehrerer Polymermoleküle in einer Polymerlösung. Dieser Zustand wird als **kolloidale Lösung** bezeichnet. Die Abbildung 0.2 zeigt die modellhafte Vorstellung der Struktur der Teilchen solcher Polymerlösungen.

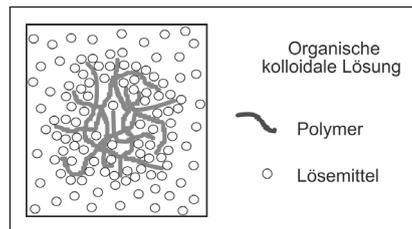


Abbildung 0.2: Modell der Struktur der Teilchen von Polymerlösungen

Die Art des zu verwendenden Lösemittels hängt von dessen Wechselwirkung mit dem Polymeren ab. Schon *Paracelsus*^[7] (* ~1493, † 24. 09. 1541 in Salzburg) formulierte den Satz: „Similia similibus solventur“ („Gleiches löst sich im Gleichen“). Es wurde mehrfach versucht auf die Frage: „Was bedeutet gleich?“ Antworten zu geben. Es wurden sowohl zu den Lösemitteln als auch für die zu lösenden Polymere sogenannte Löslichkeitsparameter definiert. Der Amerikaner *Joel Henry Hildebrand*^[8] (* 16. 11. 1881, † 30. 04. 1983) beschäftigte sich schon 1929 mit der Löslichkeit von Nichtelektrolyten. Es postulierte, dass es einen Zusammenhang geben muss zwischen der Verdampfungsenthalpie und dem Assoziationsverhalten von Molekülen, das auch als Maß für das Löseverhalten gilt. Er definierte den **Hildebrand-Löslichkeitsparameter** δ als Quadratwurzel aus dem Quotient der Verdampfungsenthalpie (ΔH_{ev}) vermindert um das Produkt aus der Gaskonstanten und der Temperatur ($R \cdot T$) über dem Molvolumen (V_M). Daraus entwickelte der Amerikaner *Charles Medom Hansen*^[9] (* 1938) die komplexen **Hansen-Löslichkeitsparameter**, die aus drei Teilparametern bestehen, die räumliche Koordinaten bilden, dem Parameter \mathbf{d}_d , der die Dispersionsenergie der Moleküle; \mathbf{d}_p , der die Polarität der Moleküle; und \mathbf{d}_h , der die Energie von Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. Gute Lösemittel für ein Polymer sind die, die möglichst ähnliche Koordinaten haben, wie das zu lösende Polymer. Die Zusammenhänge sind in der Formel 0.2 dargestellt.

Löslichkeitsparameter

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{ev} - R \cdot T}{V_M}}$$

Hildebrand

Hansen

Formel 0.2: Löslichkeitsparameter nach Hildebrand und Hansen

Die wichtigste Kenngröße von Polymerlösungen ist die Viskosität. Die dynamische Viskosität^[10] (η) ist der Quotient aus der Schubspannung (τ) und der Änderung der Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$, Schergefälle). Die Schubspannung ist die Kraft (\mathbf{F} , mit horizontalem Vektor) pro Fläche (\mathbf{A}). Das Schergefälle ($\dot{\gamma}$) ist die differentielle Änderung der Geschwindigkeit ($d\mathbf{v}$) der Scherung über die Schichtdicke ($d\mathbf{h}$). Diese Zusammenhänge sind in der Formel 0.3 dargestellt

$$\tau = \frac{\vec{F}}{A} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Schubspannung Schergeschwindigkeit dynamische Viskosität

Formel 0.3: Definitionen der Viskosität

Gute Lösemittel – im physikalischen Sinne, die so auch als Resultate der Bestimmung der Löslichkeitsparameter definiert sind – sind die, deren Moleküle eine große Wechselwirkung mit den Bindemittelmolekülen eingehen. Die dabei entstehende Lösung besteht aus einer vergleichsweise größeren Anzahl von größeren durch Lösemittelmoleküle aufgefluteten Molekülknäulen (Solvate); die Viskosität ist daher vergleichsweise hoch.

Aus lacktechnischer Sicht werden Lösemittel allerdings völlig anders beurteilt. Gute Lösemittel – im lacktechnischen Sinne – sind die, die zwar stabile, homogene Lösungen erzeugen, aber bei möglichst hohem Festkörper ($n_f A =$ nichtflüchtiger Anteil), möglichst niedrige Viskositäten haben. Wenn zur Lösung eines Polymeren in einem – im physikalischen Sinne – gutem Lösemittel ein Lösemittel zugegeben wird, das geringere Wechselwirkung mit dem Polymeren eingeht, dann fällt die Viskosität deutlicher als bei Zugabe des – im physikalischen Sinne – guten Lösemittels. Solche Lösemittel werden daher auch als Verdünner bezeichnet. Durch diese Zugabe werden aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den beiden Lösemitteln, Lösemittelmoleküle aus den Solvaten abgezogen, die werden kleiner, die Phase der freien Lösemittelmoleküle wird größer, die Viskosität sinkt vergleichsweise stärker.

Aus lacktechnischen Aspekten gibt es weitere Anforderungen an Lösemittel für Polymere. Sie haben Einfluss auf die Benetzung von Pigmenten und Substraten und die Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösemittel muss zu den Applikationsbedingungen passen um gleichmäßige Filmbildung und optimalen Verlauf zu garantieren. Polymerlösungen bzw. die Lacke daraus enthalten meistens Mischungen verschiedener Lösemittel. Die Anzahl der lacktechnisch gebräuchlichen Lösemittel ist nicht so groß, dass eine gezielte Auswahl ohne eine Berechnung des Löseverhaltens getroffen werden kann. Nur die Einordnung nach der Polarität und der Verdunstungsgeschwindigkeit spielen eine Rolle.

Viele Lösemittel, die in der chemischen Technologie verwendet werden wie Petrolether, Diethylether, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, Aceton, Benzol oder Toluol werden nicht für Beschichtungsmittel verwendet. Gebräuchlich sind – geordnet nach fallender Polarität – mittlere bis höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe (Lackbenzine), cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe (hydrierte Aromaten), mittlere und höhere aromatische Kohlenwasserstoffe (Solventnaphta), Carbonsäureester, Glykoletherester, Glykolether, mittlere bis höhere Alkohole. Weil unpolare Lösemittel die Oberflächenspannung der Lösungen erniedrigen, was sich positiv auf die Benetzung und den Verlauf auswirkt, werden sie bevorzugt. Natürlich müssen dann auch die Bindemittel relativ unpolar sein.

Einige Lösemittel sind kennzeichnungspflichtig. Einige – in der Vergangenheit gebräuchlichen – Lösemittel werden inzwischen nicht mehr verwendet, weil sie gesundheitsschädlich oder umweltschädlich sind: Chlorkohlenwasserstoffe,

Terpenkohlenwasserstoffe, Nitroverbindungen, niedrige Ethylenglykolether. Auch Ketone werden schon wegen ihres Geruchs kaum für Beschichtungsmittel verwendet. Einige Lösemittel, die z.T. auch kritisch beurteilt sind, werden in speziellen Fällen verwendet: Kresole, Dimethylformamid, N-Alkylpyrrolidone, Diethylcarbonat.

Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Größe der Molmasse eines Polymeren und der **Viskosität** ^[11] einer Lösung daraus. Definiert wird die sogenannte Grenzviskosität ($[\eta]$), die aus der spezifischen Viskosität (η_s) die aus dem Quotient der Viskosität einer Lösungen (η_{Lsg}) abzüglich der Viskosität des Lösemittels (η_{Lsm}) bezogen auf diese Viskosität (η_{Lsm}) gebildet wird, indem dieser Wert (η_s) auf die Konzentration der Lösung (c) bezogen wird. Wird der Wert des Quotienten aus spezifischer Viskosität (η_s) und Konzentration (c) auf die Konzentration $c = 0$ interpoliert, resultiert die genannte Grenzviskosität ($[\eta]$), bei vernachlässigbarem niedrigen Schergefälle ($\dot{\gamma}$). Darauf bezieht sich die Mark-Houwink-Beziehung ^[12], die diese Grenzviskosität in den Zusammenhang mit einer viskositätsbezogenen Molmasse mit dem individuellen Faktor (K) und einem Exponenten (α) bringt. Faktor und Exponent lassen sich experimentell bestimmen. Die resultierende Molmasse ist vergleichbar mit dem Massenmittel der Molmassen aus z.B. der GPC-Analyse. Die Zusammenhänge sind in der Formel 0.4 veranschaulicht.

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta_{Lsg} - \eta_{Lsm}}{\eta_{Lsm}} \quad [\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad \begin{aligned} [\eta] &= k \cdot M_{\eta}^{\alpha} \\ M_{\eta} &= \overline{M}_w \end{aligned}$$

spezifische Viskosität Grenzviskosität Molmasse und Viskosität

Formel 0.4: Grenzviskosität und viskositätsbezogene Molmasse

Wasser als Löse- und Dispersionsmittel ^[13]

Prinzipiell lassen sich alle synthetischen Bindemittel auch in eine wässrige Phase überführen; es bedarf dazu spezieller Modifikationen. Es gibt zwei unterschiedliche Methoden, Polymere in einer wässrigen Phase stabil zu verteilen. Die erste Methode ist die Dotierung von Bindemittelmolekülen mit hydrophilen Gruppen. Es können ionische Gruppen (Anionen und Kationen) und sterisch wirkende Gruppen sein. Die ionisch und sterisch wirkenden Gruppen assoziieren mit Wassermolekülen und tragen damit die Polymermoleküle in der wässrigen Phase.

Die zweite Methode ist die Herstellung wässriger Dispersionen und Emulsionen unter der Verwendung von Tensiden.

Ionische Stabilisierung wässriger Bindemittellösungen

Anionische Trägergruppen sind vor allem Carboxylate, Sulfate, Sulfonate und Phosphate. Die Partner-Kationen sind Alkalimetallionen oder Ionen aus Aminen oder Ammoniak. Kationische Trägergruppen sind Ammoniumverbindungen und deren Partner sind vor allem flüchtige organische Säureanionen. Die ionischen Trägergruppen der wässrigen Polymere sind meistens schwächere Säuren bzw. Basen als ihre Partner-Ionen. Die Äquivalenzpunkte^[14] (bei gleichen molaren Anteilen der ionischen Trägergruppen und der Neutralisationsmittel) liegen daher bei anionisch stabilisierten Bindemitteln über dem pH-Wert von 7 und bei kationisch stabilisierten Bindemitteln bei pH-Werten unter 7. Für die Herstellung stabiler wässriger Verteilungen der ionisch stabilisierten Bindemittel ist es oft nicht notwendig, äquivalente Mengen an Neutralisationsmittel zu verwenden, zumal die Trägergruppen nur zum Teil verfügbar sein können.

Der molare Anteil an Neutralisationsmittel bezogen auf die Molzahl der Trägergruppen wird als **Neutralisationsgrad** bezeichnet. Stabile wässrige Verteilungen können schon bei Neutralisationsgraden von 0,6 bis 0,8 erreicht werden. Die ionisch stabilisierten Bindemittel bilden in Wasser kolloidale Teilchen mit den ionischen Trägergruppen an der Oberfläche der Teilchen. Die Gegenionen sind in der wässrigen Phase frei beweglich. Die Größe der Teilchen und ihre Auflutung werden von der Art des Neutralisationsmittels und vom Neutralisierungsgrad beeinflusst. Zu einer Verbesserung der Auflutung der Polymermoleküle in den Teilchen können Anteile organischer Lösemittel verwendet werden, die weitgehend wassermischbar sind. Die werden als Colösemittel bezeichnet. Ansonsten ist die Struktur der kolloidalen Teilchen in wässriger Phase mit denen in organischen Lösungen vergleichbar.

Die Abbildung 0.3 vergleicht modellhaft die Struktur einer organischen kolloidalen Lösung mit der Struktur einer anionisch stabilisierten, wässrigen kolloidalen Lösung.

Die Größe der **Molmasse** der Polymere und die Assoziationsneigung der Moleküle beeinflusst ebenfalls die Größe der kolloidalen Teilchen. Die Viskosität ionisch stabilisierter wässriger Lösungen wird von der Größe der kolloidalen Teilchen, und damit von der Molmasse

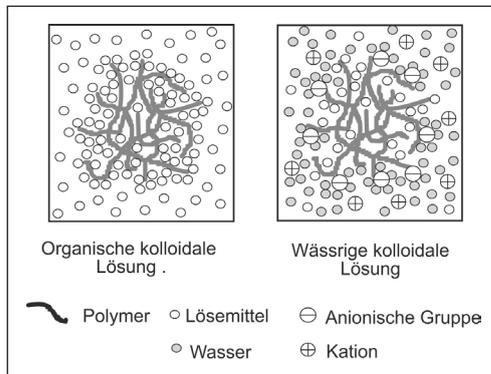


Abbildung 0.3: Vergleich der Struktur einer organischen kolloidalen Lösung mit der Struktur einer anionisch stabilisierten, wässrigen kolloidalen Lösung

und der molekularen Assoziation des Polymeren, vom Typ und Anteil (Neutralisationsgrad) des Neutralisationsmittels, vom Typ und Anteil des Colösemittels, von der Teilchenwechselwirkung und natürlich von der Konzentration und der Temperatur beeinflusst.

Die **Viskosität** bei gegebener Konzentration und Temperatur ist umso höher, je größer die Teilchen, ihre Wechselwirkung untereinander und die Auflutung dieser Teilchen sind. Viele der ionisch stabilisierten wässrigen Bindemittellösungen zeigen beim Verdünnen mit Wasser ein anomales Verhalten. Während die Viskosität organisch kolloidal gelöster Bindemittel mit fallendem Festkörper (nfA) in einer typischen Abklingkurve abfällt, kann die Viskosität wässrig kolloidal gelöster Bindemittel beim Verdünnen mit Wasser zuerst zu einem Maximum ansteigen, um dann bei weiterem Verdünnen steil abzufallen. Diese

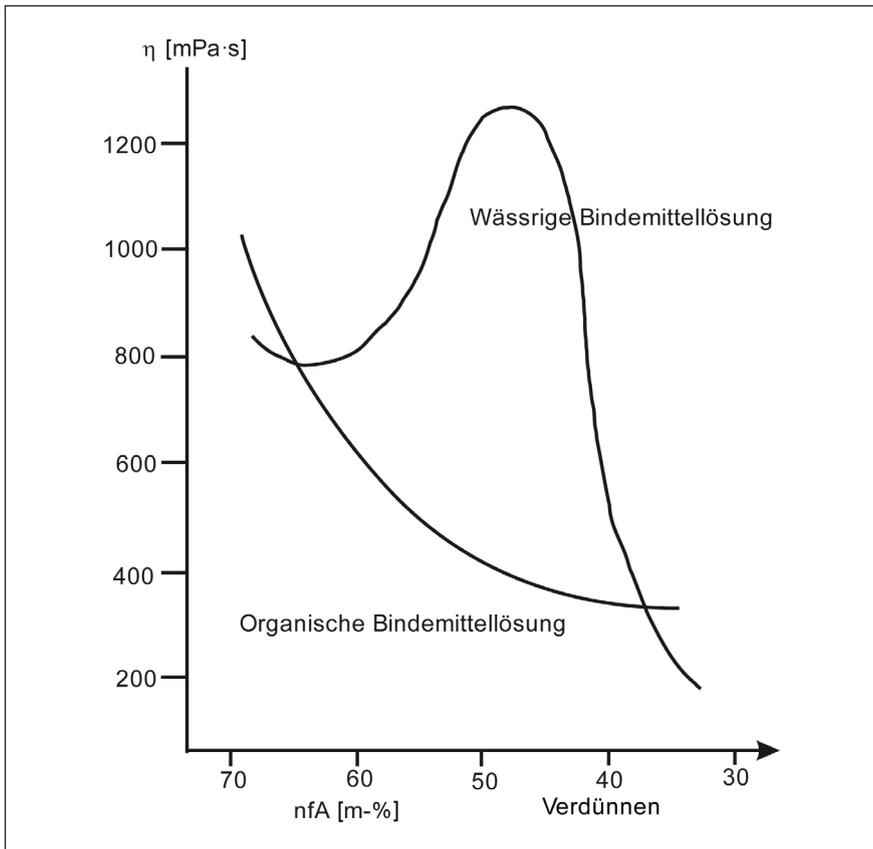


Abbildung 0.4: Viskositätsverhalten organischer und wässriger Bindemittellösungen

Anomalie wird als ‚Wasserberg‘^[15] der Viskosität bezeichnet. Auf Basis der hier gemachten Beobachtungen liegt der Grund für dieses Verhaltens darin, dass die kolloidal gelösten Teilchen zunächst weiter aufgeflutet werden, um dann – bei einer bestimmten Konzentration – zu kontrahieren und kleine dichte Teilchen zu bilden, die fast denen von Dispersionen gleichen. Abbildung 0.4 zeigt das unterschiedliche Viskositätsverhalten bei Verdünnen einer organischen kolloidalen Lösung eines Bindemittels und einer wässrigen kolloidalen Lösung.

Der ‚Wasserberg‘ erfordert besonderen Aufwand an Rührenergie bei der Herstellung der wässrigen Lacksysteme und beim Verdünnen. Lage und Ausmaß des ‚Wasserbergs‘ wird durch die Art des Bindemittels, durch den Neutralisationsgrad, die Art und Menge des Colösemittels, durch das Kombinationsbindemittel (Vernetzer) und die Pigmentierung beeinflusst.

Sterische Stabilisierung wässriger Bindemittellösungen

Die sterische Stabilisierung von Bindemitteln besteht vor allem in der Dotierung der Polymere mit Polyethylenglykolketten (Polyether) als Seitenketten oder Endgruppen. Die Polyethylenglykolketten bilden Assoziate mit den Wassermolekülen und sind dadurch Träger für die Bindemittel in der wässrigen Phase. Die Größe der so stabilisierten Teilchen hängt von der Größe der Polyetherketten und deren Mengenanteil ab.

Wässrige Emulsionen und Dispersionen

Die zweite Möglichkeit, Polymere in eine wässrige Phase zu überführen, ist die Bildung von Emulsionen oder Dispersionen. Eine **Emulsion** entsteht durch die feine Verteilung von flüssigen Bindemitteln in wässriger Phase. Eine Dispersion besteht aus der feinen Verteilung fester Bindemittel – d.h. von Polymeren, die höhere Erweichungstemperaturen als die Umgebungstemperatur haben – in wässriger Phase.

Zur **Stabilisierung** der Teilchen von Emulsionen und Dispersionen werden Tenside (Emulgatoren) verwendet. Diese Tenside bestehen aus amphiphilen Molekülen, d.h. aus Molekülen, die sowohl einen hydrophilen als auch einen mehr oder weniger oleophilen Teil enthalten. Die Tenside bilden eine Hülle für die Bindemittelteilchen. Der oleophile Molekülteil orientiert sich zu den Polymermolekülen des Teilchens, der hydrophile Molekülteil orientiert sich zur Wasserphase, bildet Assoziate mit den Wassermolekülen, die dann das Polymerteilchen in der Wasserphase tragen.

Die **Größe** der Dispersionsteilchen wird durch die Menge an Tensid beeinflusst – je größer die Menge ist, desto kleiner sind die Dispersionsteilchen. Der

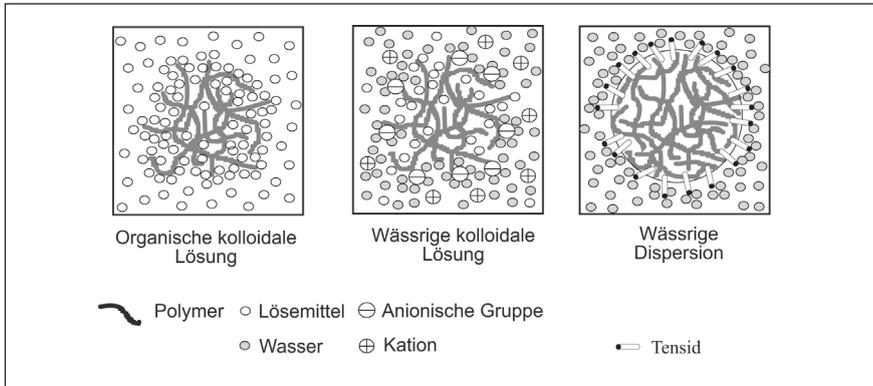


Abbildung 0.5: Vergleich der Teilchenstruktur in organisch kolloidaler Lösung, wässrig kolloidaler Lösung und wässriger Dispersion

wichtigste Unterschied zwischen wässriger, kolloidaler Lösung und Dispersion bzw. Emulsion besteht darin, dass die Polymerknäule der wässrigen Lösungen aufgeflutet sind, die Tenside der Dispersion aber eine Hülle (Barriere) bilden und das Innere der Teilchen nur Polymermolekülknäule enthält.

Als **Tenside** werden ionische Verbindungen verwendet, wie die Alkali- oder Ammonium-Salze längerer Carbonsäuren, Alkyl(aryl)sulfate, Sulphonate, Phosphate (anionisch), bzw. Ammoniumionen (kationisch). Es gibt auch nichtionische Tenside, die polare Molekülteile enthalten wie Polyalkohole und Polyether, und unpolare Molekülteile wie längere Alkylketten oder auch aromatische Reste. Es gibt auch Kombinationen solcher molekularer Bausteine, z.B. Ammoniumsalze ethoxylierter Alkylsulfate. Die Abbildung 0.5 zeigt modellhaft den Unterschied zwischen organischer, kolloidaler Lösung, wässriger kolloidaler Lösung und wässriger Dispersion. Die Teilchen können durchaus die gleiche Größenordnung haben.

Auch wässrige Dispersionen zeigen ein anderes **Viskositätsverhalten** als organische kolloidale Lösungen. Die Viskosität von Dispersionen wird nicht von der Molmasse der Bindemittel beeinflusst, sondern von der Anzahl der Teilchen und von deren Wechselwirkungen untereinander. Während bei hohem Festkörper (nfA) die Teilchenwechselwirkungen zu ziemlich hohen Viskositäten führen, fallen die Wechselwirkungen ab einem spezifischen Festkörper deutlich ab. Derartige wässrige Dispersionen besitzen dann ziemlich niedrige Viskositäten. Die Abbildung 0.6 zeigt die Viskositätskurve beim Verdünnen einer wässrigen Dispersion im Vergleich zur Kurve der Verdünnung einer organischen kolloidalen Lösung.

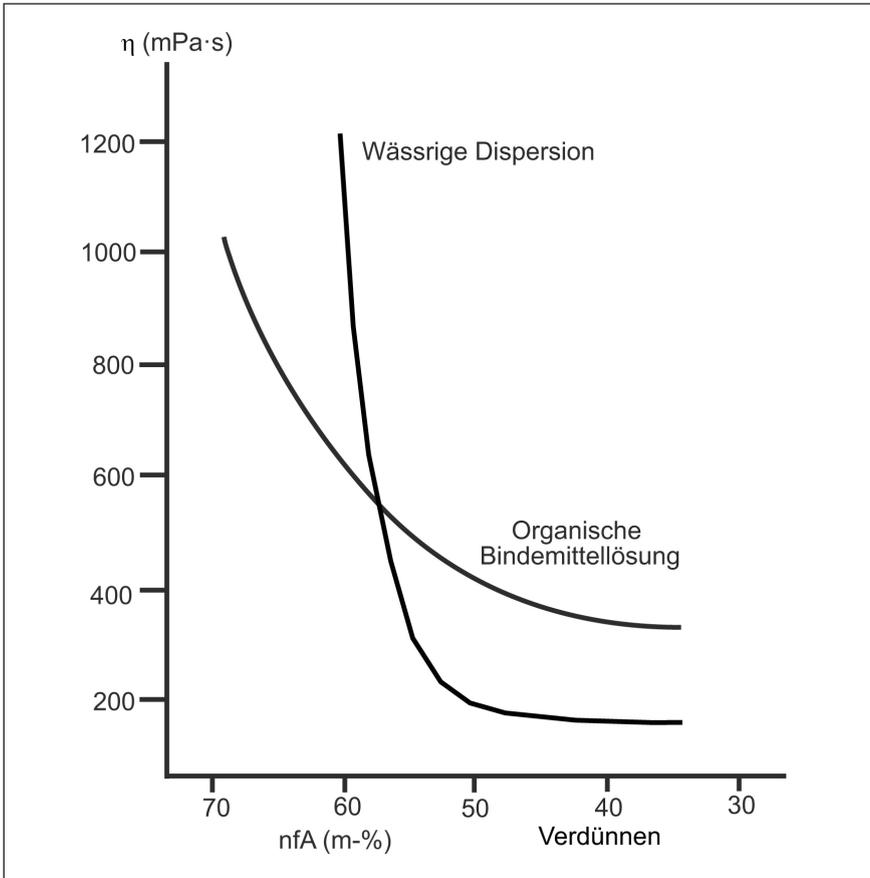


Abbildung 0.6: Vergleich der Viskosität wässriger Bindemittel-Dispersionen mit organisch kolloidal gelöstem Bindemittel beim Verdünnen

Aufgrund dieses Verdünnungsverhaltens werden für wässrige Beschichtungsmittel auf der Basis solcher Bindemittel-Dispersionen bestimmte Rheologiemitel (z.B. Verdicker) als Additive verwendet.

Nichtwässrige Dispersionen

Neben den wässrigen Dispersionen gibt es auch Polymerdispersionen in organischen Lösemitteln. Bevorzugt werden relativ polare Bindemittel (Polyacrylatharze, Polyvinylchlorid), die in unpolaren Lösemitteln (aliphatische Kohlenwasserstoffe) dispergiert sind. Zur Stabilisierung solcher Dispersionen werden

geeignete Tenside verwendet. Die polaren Molekülteile der hier verwendeten Tenside assoziieren mit den Polymeren, die unpolaren Molekülteile ordnen sich zur äußeren Phase. Die nichtwässrigen Dispersionen in Lösemitteln werden als Organosole oder im anglo-amerikanischen Sprachbereich als NAD (non aqueous dispersions) bezeichnet. Es gibt auch Polymerdispersionen in Weichmachern, die als Plastisole bezeichnet werden (siehe Abschnitt 3.4.1.2).

Physikalische Filmbildung

Nach der Applikation müssen Löse- oder Dispergiermittel für die Filmbildung entfernt werden. Lösemittel haben die Eigenschaft zu verdunsten. **Verdunstung** bedeutet, dass Lösemittel weit unter ihrem Siedepunkt aus einer Flüssigkeit verdampfen. Lösemittel und Lösungen enthalten unterschiedlich bewegliche Moleküle, d.h. mit unterschiedlicher kinetischer Energie. Einige energiereiche Moleküle können daher aus der Oberfläche der Flüssigkeit in den Raum darüber diffundieren; sie erzeugen einen **Dampfdruck** ^[16]. Wenn der Raum über einer Flüssigkeit eine bestimmte Menge Lösemittelmoleküle enthält, können die auch wieder von der Flüssigkeit aufgenommen werden – es entsteht ein Gleichgewicht. Der Partialdruck der Lösemittelmoleküle wird dann als Sättigungsdampfdruck bezeichnet. Wenn der Raum über einer Flüssigkeitsschicht sehr groß ist (unendliche Größe anstrebend) und wenn die Temperatur der Flüssigkeit – ihr mittlerer Energiegehalt – durch den Kontakt zu einem Substrat aufrechterhalten bleibt, werden in einer Abklingfunktion über die Zeit praktisch alle Lösemittelmoleküle verdampfen, bevor der Sättigungsdampfdruck erreicht wird. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösemittel können einzelne Lösemittelmoleküle retendieren. Auf diese Weise bilden sich in Filmen aus Lösungen nahezu lösemittelfreie Polymerschichten. Der Vorgang wird als **physikalische Trocknung** bezeichnet.

Es ist zu beachten, dass in Lösungen – wegen der Wechselwirkung zwischen Polymermolekülen und Lösemittelmolekülen – der Dampfdruck der **Lösemittel** meistens geringer ist als der des reinen Lösemittels. Dabei verdunsten die – im physikalischen Sinne – guten Lösemittel viel langsamer im Vergleich zu ihrer Verdunstung als reines Lösemittel als die weniger gut mit dem Polymer wechselwirkenden Lösemittel.

Die relativ große Oberfläche von Lackfilmen ist die erste günstige Voraussetzung für eine effektive physikalische Trocknung. Des Weiteren sollte ein ausreichend hohes Umluftvolumen für eine vollständige Verdunstung gewählt werden. Die für die Verdunstung notwendige Energie (Wärme) resultiert meistens vom Substrat und aus der Umgebungstemperatur. Die Verdunstung wird zeitlich forciert durch höhere Temperaturen – d.h. bei Einbrennvorgängen. Aber auch dabei ist für die Einbrennöfen eine ausreichende Umluftmenge für eine optimale Filmbildung

notwendig. Für Einbrennlacke werden Lösemittel mit einem niedrigeren Dampfdruck gewählt, denn ein zu schnelles Verdampfen der Lösemittel kann zu Filmstörungen (so genannte Kocher) führen.

Der Zustand der organischen Lösung ist ideal für die Bildung homogener Filme. Denn bei der Verdunstung der Lösemittel bleibt ein Gleichgewicht zwischen freien und Solvat-Lösemittelmolekülen erhalten, die Kolloidteilchen nähern sich dabei und können optimal verschmelzen, bevor das gesamte Lösemittel verdunstet ist.

Besonderheiten des Lösemittels Wasser

Wasser als Löse- bzw. Dispersionsmittel hat ganz besondere Eigenschaften im Vergleich zu gebräuchlichen organischen Lösemitteln. Die Tabelle 0.1 benennt physikalische Eigenschaften von Wasser im Vergleich zu gebräuchlichen organischen Lösemitteln.

Hervorzuheben sind – bezogen auf die niedrige Molmasse des Wassers – die vergleichsweise hohe Siedetemperatur, die hohe Verdunstungszahl, die hohe Verdampfungsenthalpie und die sehr hohe Oberflächenspannung. Diese Eigenschaften resultieren aus dem hohen Assoziationsvermögen der polaren Wassermoleküle. Diese speziellen Eigenschaften des Wassers können bei der Applikation wässriger Beschichtungsmittel zu Filmfehlern führen. Beschichtungsmittel mit

Tabelle 0.1: Vergleich physikalischer Eigenschaften von Wasser mit denen gebräuchlicher organischer Lösemittel

| Eigenschaft | Wasser | n-Butanol | m-Xylol | Benzin n 100/140 | Aromatic 150 |
|---|--------------|-----------|---------|---------------------|-----------------|
| Molmasse [g/mol] | 18 | 74 | 105 | ~86–142 | ~119–161 |
| Siedetemperatur [°C, 1013 hPa] | 100 | 116–118 | 136–139 | 100–140 | 177–206 |
| Verdunstungszahl [Ether = 1] | 80 | 33 | 13,5 | 7,6 | 115 |
| Verdampfungsenthalpie [kJ/kg, am Sdp.] | 2258 | 599 | 344 | 322 | 305 |
| Dichte [g/ml, 20 °C] | 0,998 | 0,81 | 0,86 | 0,74 | 0,89 |
| Oberflächenspannung [mN/m, 20 °C] | 72,2 | 25,5 | 29,5 | 25,2 | 33,7 |
| Elektrischer Widerstand [kΩ/cm] | 10 | 50 | > 106 | > 106 | > 106 |
| C-Gehalt [mg/kg] | 0 | 100 | 906 | 842 | 900 |

hohen Oberflächenspannungen benetzen die meisten Substrate relativ schlecht. Für wässrige Systeme werden daher Netzmittel als Additive verwendet. Allerdings unterstützen einige Bindemittel – z.B. die anionisch stabilisierten Polymere – das Benetzungsverhalten. Es kann bei der physikalischen Trocknung wässriger Systeme vor allem zur Retention von Wasser kommen. Die daraus resultierenden Filmstörungen sind vor allem Kocher, Blasen oder sogenannte Nadelstiche.

Beim Verdampfen des Wassers aus **ionisch stabilisierten Bindemitteln** wässriger Beschichtungsmittel bilden sich die Ausgangsprodukte der Ionen, die Säuren und Basen zurück. Die Neutralisationsmittel sollen dann verdampfen, bzw. die Filmbildungsbedingungen sind so gewählt, dass sie verdampfen. Es ist dabei zu bedenken, dass Ionen selber nicht flüchtig sind, sondern nur die freien Amine bzw. Säuren. Für das Verdampfen der Neutralisationsmittel spielt daher nicht nur deren Dampfdruck eine Rolle, sondern auch ihre Basenstärke bzw. Säurestärke, die die Stabilität der Ionen beeinflussen. Die verbleibenden Säuren bzw. Basen der Dotierung der Bindemittelmoleküle sind deutlich geringer hydrophil als ihre Ionen. Ionisch stabilisierte Bindemittel haben daher schon nach der physikalischen Trocknung eine relativ gute Wasserbeständigkeit.

Dagegen behalten die **sterisch stabilisierten Bindemittel** auch nach der physikalischen Trocknung ihre Hydrophilie, was für die Beständigkeit der Filme daraus ein Nachteil sein kann.

Filmbildung wässriger Dispersionen

Weil die molekulare Wechselwirkung zwischen Polymeren in Dispersionen und Wasser geringer ist als zwischen Polymeren und Lösemitteln organischer kolloidaler Lösungen, ist der Dampfdruck, d.h. die Verdunstungsgeschwindigkeit des Dispersionsmittels, ziemlich identisch mit dem des reinen Wassers. Aber, wie vorab beschrieben, hat Wasser einen vergleichsweise geringen Dampfdruck.

Beim Verdunsten des Wassers nähern sich die Polymerteilchen der Dispersionen bis zu einer relativ dichten **Kugelpackung**. Aufgrund der Kapillarkräfte der Teilchen können diese randlich untereinander verschmelzen. Im Idealfall könnten die Teilchen eine Wabenstruktur aus regelmäßigen Hexagondodekaedern aufbauen und damit einen geschlossenen Film. Das geschieht nur dann, wenn die Applikationstemperaturen für die Filmbildung dieser Dispersionen deutlich höher liegen als die Glasübergangstemperaturen der Polymermoleküle.

Für Dispersionen, die bei Umgebungstemperaturen Filme bilden sollen – wie bei den Wandfarben, dem Haupteinsatzgebiet solcher wässrigen Dispersionen – würden dann Filme entstehen, die sehr weich sind und keine ausreichenden Beständigkeiten haben. Wässrige Polymerdispersionen für diese Anwendungen beinhalten daher einen Kompromiss zwischen optimaler Filmbildung und

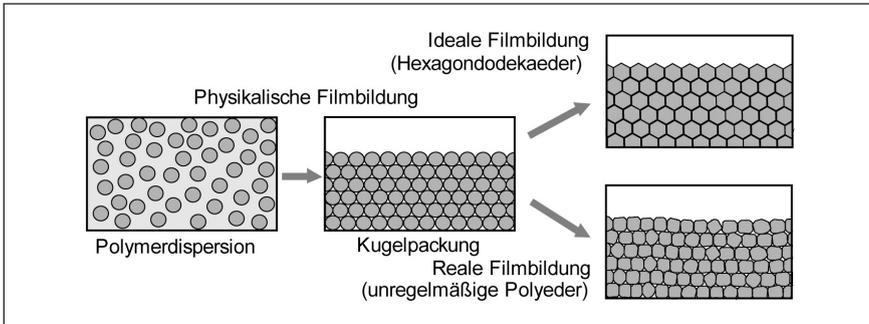


Abbildung 0.7: Filmbildung wässriger Dispersionen

akzeptablen Filmeigenschaften. Dabei wird eine Mindesttemperatur definiert, bei der ausreichend zusammenhängende Filme entstehen können (MFT = Mindestfilmbildetemperatur). Die **Mindestfilmbildetemperatur** liegt normalerweise etwas oberhalb der **Glasübergangstemperaturen** der Polymere. Bei diesen Temperaturen sind die Polymerfilme nicht völlig homogen. Sie bestehen aus randlich verschmolzenen unregelmäßigen Polyedern, die noch Poren enthalten. Die Abbildung 0.7 zeigt modellhaft die Strukturen der Filme aus wässrigen Dispersionen und stellt den Idealzustand dem realen Filmzustand gegenüber.

Ein weiteres Hemmnis für ein optimales Zusammenfließen von Dispersionsteilchen ist auch die Hülle aus Tensiden, die dabei erst überwunden werden muss.

Diffusionsoffene Filmbildung

Diese Struktur eines nicht geschlossenen Filmes hat aber für bestimmte Anwendungen auch Vorteile. So ermöglichen solche Filme auf mineralischen Untergründen an Bauten (Wand- und Fassadenfarben) einen optimalen Austausch der Feuchtigkeit, der zwischen Mauerwerk und Raumluft oder Außenluft oft sehr unterschiedlich sowie wechselhaft sein kann. Es wird gesagt: „Der Anstrich kann atmen“. So wird verhindert, dass zwischen Substrat und Beschichtungsfilm Feuchtigkeit kondensieren kann, was zu Blasen und Enthaltungen führen würde. Diese Eigenschaft von Wand- und Fassadenfarben wird durch die Pigmentierung unterstützt. Solche Formulierungen enthalten sehr hohe Pigmentanteile, z.T. über der kritischen Pigmentvolumenkonzentration^[17], so dass besonders porige Filme entstehen.

Diffusionsdichte Filmbildung

Für andere Anwendungen wird dagegen die Bildung geschlossener, diffusionsdichter Filme aus Dispersionen angestrebt. Es gibt dazu unterschiedliche Methoden, die Bildung geschlossener Filme aus wässrigen Dispersionen zu unterstützen.

So können Dispersionsfarben spezielle Lösemittel enthalten, die nicht unbedingt wasserverträglich sein müssen, die jedoch geeignet sind, bei der Verdunstung des Wassers, die Dispersionsteilchen randlich anzulösen und damit besser zu verschmelzen. Diese Produkte werden als Koaleszenzmittel bezeichnet. Andere Maßnahmen werden bei der Beschreibung der Bindemittel angesprochen (siehe Abschnitte 3.2.2.4.2 und 3.4.3.3)

Im Unterschied zu den Dispersionen fließen die Bindemittel von Emulsionen nach der Verdunstung des Wassers effektiv zusammen und bilden geschlossene Filme. Beständige Filme entstehen daraus aber nur durch Vernetzung.

Organosole und vor allem Plastisole werden vor allem für Einbrennlacke verwendet. Dabei werden dann Dispersionsmittel (Lösemittel und Weichmacher) gewählt, die bei diesen höheren Temperaturen zu echten Lösern werden und die Polymere gelieren, wonach ein homogener Film entsteht.

Chemische Filmbildung

In der Vergangenheit zielte die Entwicklung von Bindemitteln meistens auf die Synthese möglichst hochpolymerer Produkte. Solchen Produkten wurden – nach physikalischer Filmbildung – optimale Beständigkeiten und ein Optimum von Härte und Flexibilität zugesprochen. Relativ spät (1940er Jahre) wurden gezielt Vernetzungsverfahren für Beschichtungsmittel eingeführt (Urethane) bzw. noch später (1950er Jahre) als solche erkannt (Alkydharz/Aminoharz-Kombinationen). Dabei werden die sehr hochmolekularen Polymere (Molmassen $\sim > 10^6$ g/mol) erst nach der Applikation erzeugt. Ausgangsmaterialien für diese chemische Filmbildung sind verzweigte Polymere bzw. Verbindungen mit mehr als zwei reaktionsfähigen sogenannten **funktionellen Gruppen**. Daraus entstehen bei der Filmbildung vernetzte Großmoleküle. Der Vorgang wird daher als **Vernetzung** bezeichnet. Die chemische Filmbildung aus lösemittelhaltigen Systemen, Dispersionen und Emulsionen ist immer mit einer physikalischen Filmbildung (Trocknung) gekoppelt.

Die konventionelle Vorstellung – die hier vertreten wird – zum Vorgang der Vernetzung ist, dass die Ausgangsmoleküle zunächst zu größeren baumartigen Strukturen wachsen, bis dann zwischen solchen Großmolekülen und auch innerhalb deren Struktur mehrere Verknüpfungen entstehen, die schließlich ein molekulares Netzwerk aufbauen. Dabei scheint eine molekulare Verschlaufung ziemlich unwahrscheinlich.

Für die Vernetzung nach der Applikation werden meistens mindestens zwei Bindemittelkomponenten mit verschiedenen funktionellen Gruppen, die miteinander reagieren können, ausgewählt. Die massenmäßige Überschuskomponente wird meistens als Bindemittel im eigentlichen Sinne bezeichnet, denn die wird

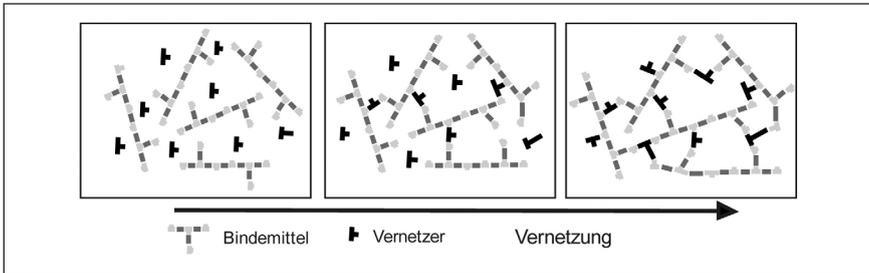


Abbildung 0.8: Modellvorstellung zum Vorgang der Vernetzung

mit den Pigmenten, Füllstoffen und den meisten Additiven zusammen gebracht. Die massenmäßig kleinere Komponente, die auch fast immer niedrigere Molmassen hat, wird als Vernetzer bezeichnet. Die Abbildung 0.8 zeigt eine Modellvorstellung zum Vorgang der Vernetzung.

Bei einigen der Kombinationen werden **stöchiometrische Mischungsverhältnisse** errechnet, vor allem dann, wenn die Vernetzungsreaktionen ziemlich eindeutig sind. Für komplexere Vorgänge werden optimale Mischungsverhältnisse meistens empirisch bestimmt, besonders deshalb, weil dabei die Filmbildungsbedingungen eine Rolle spielen. Es ist allerdings immer damit zu rechnen, dass nicht alle funktionellen Gruppen zur Reaktion kommen.

Einige dieser Kombinationen können bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Solche Kombinationen können dann nur getrennt ausgeliefert und werden erst kurz vor der Applikation gemischt. Diese Produkte werden als **Zweikomponentenlacke** bezeichnet. Nach der Mischung sind sie nur eine begrenzte Zeit applikationsfähig. Diese Zeit wird als ‚**Potlife**‘ bezeichnet.

Viele der vernetzenden Lacksysteme enthalten Kombinationen, die erst bei höheren Temperaturen oder nach Zugabe von Initiatoren bzw. Katalysatoren untereinander reagieren. Sie können daher fertig gemischt hergestellt, gelagert und ausgeliefert werden. Obwohl solche Produkte meistens mehr als eine Bindemittelkomponente enthalten, werden sie – bezogen auf ihren Lieferzustand – als **Einkomponentenlacke** bezeichnet.

Es gibt auch Bindemittel, die unter bestimmten Bedingungen mit sich selbst vernetzen und dann wirklich nur aus einer Bindemittelkomponente bestehen.

Die Art der funktionellen Gruppen wird bei den einzelnen Bindemittelgruppen beschrieben. Besonders wichtig sind: Hydroxylgruppen, Methylol- und Methylolethergruppen, Isocyanatgruppen, Epoxidgruppen, Aminogruppen, Doppelbindungen und Carboxylgruppen. Für eine optimale Vernetzung gibt es von den Herstellern vieler Bindemittel Angaben zum Gehalt an funktionellen

Gruppen, die meistens massenbezogen sind, z.B. OH-Zahl, Säurezahl, Aminzahl, Epoxidwert.

Der **Grad der Vernetzung** in einem Film wird über verschiedene indirekte Verfahren bestimmt. Die gebräuchlichste, sehr einfache Methode ist die Bestimmung der Lösemittelbeständigkeit, indem ein mit Methyläthylketon getränkter Wattebausch auf der Filmoberfläche hin- und her gerieben wird. Bestimmt wird die Anzahl der Doppelhübe des Reibens bis der Film erste Zerstörungen zeigt. Über 100 Doppelhübe gelten als Maß für eine optimale Vernetzung. Das Verfahren ist natürlich sehr subjektiv und auch die unterschiedliche Quellfähigkeit der vernetzten Filmmatrix beeinflusst das Ergebnis.

Ein anderes Verfahren besteht in der **Elution der Filme** mit einem Lösemittel, wobei dann der Mengenanteil an noch löslichen Bindemittelbestandteilen als Maß für die Vollständigkeit der Vernetzung gesehen wird – der natürlich möglichst klein sein sollte.

Hier wird die **dynamisch-mechanische Thermoanalyse** (DMTA, siehe Seite 16) bevorzugt. Die Kurve der Werte des Speichermoduls über der Temperatur eines vernetzten Bindemittelsystems sieht anders aus als die eines nichtvernetzten Polymers (Thermoplast). Die Stufe des Übergangs vom Glaszustand in

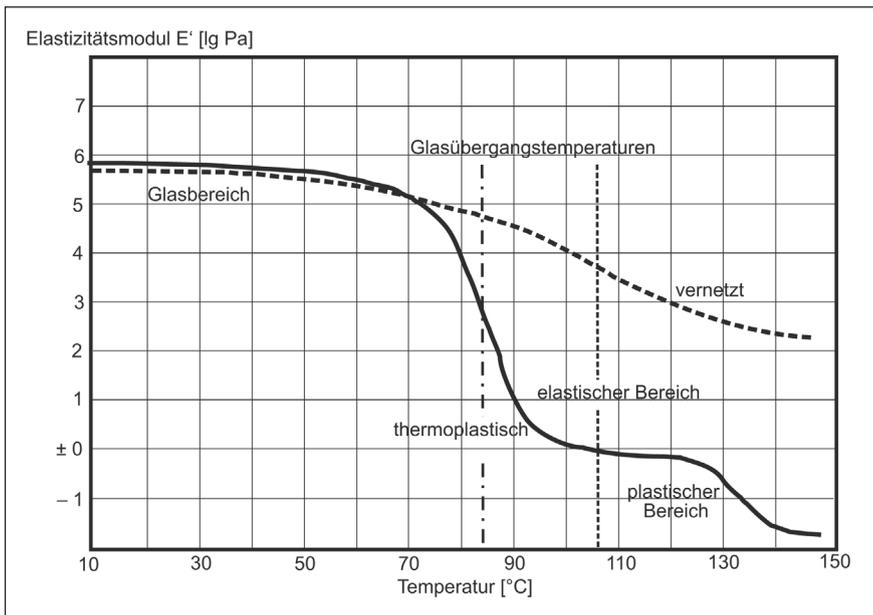


Abbildung 0.9: Speichermodul eines vernetzten Polymers im Vergleich zum unvernetzten

den elastischen Zustand startet meistens bei der gleichen Temperatur wie beim unvernetzten Polymer, sie ist aber deutlich flacher, das Plateau des elastischen Zustands liegt bei deutlich höheren Werten für den Speichermodul. Die weitere Erhöhung der Temperatur ergibt keinen plastischen Zustand, sondern lediglich eine Zersetzung bei noch höheren Temperaturen. Vernetzte Polymere sind nicht mehr schmelzbar. Der Wendepunkt der Kurve des Speichermoduls über der Temperatur liegt bei der flacheren Stufe natürlich höher als bei der steilen Stufe des Thermoplastens. Der Unterschied der dadurch höher anzusetzenden Glasübergangstemperatur wird üblicherweise als Maß für die Vernetzung definiert. Hier wird aber vor allem die Lage des deutlich höheren Niveaus des Speichermoduls im elastischen Zustand als Maß für den Vernetzungsgrad angesehen. Die Abbildung 0.9 zeigt den Unterschied der Kurve des Speichermoduls über der Temperatur eines vernetzten Polymers im Vergleich zum unvernetzten.

In der Literatur wird die **Vernetzung von Dispersionen** beschrieben^[18], auch über die, die bei Umgebungstemperatur Filme bilden (Bautenlacke). Es ist aber festzustellen, dass extern zugegebene Vernetzer allenfalls nur in die Randzonen der Dispersionspartikel diffundieren und dort reagieren können. Damit werden zwar bereits einige Filmeigenschaften verbessert (Reißdehnung), aber eine homogene Vernetzung der Partikel ist sehr unwahrscheinlich.

Von Bindemitteln beeinflusste Filmeigenschaften

Der **Typ des Bindemittels** wirkt sich bereits auf das Verhalten bei der Herstellung der Beschichtungsmittel und der Applikation aus. Bestimmte Bindemittel – das sind vor allem die unpolaren Bindemittel – ergeben eine besonders gute Pigmentbenetzung – vor allem bei der Dispersion anorganischer Pigmente. Andere Bindemittel – mit einem tensidartigen Aufbau – benetzen viele organische Pigmente sehr gut. Es gibt Bindemittel, die enthalten gezielt sogenannte pigmentaffine Gruppen. Sie werden dann als spezielle Dispergierbindemittel verwendet.

Unpolare Bindemittel in Lacksystemen bzw. ihre Lösungen haben meistens eine vergleichbar niedrige Oberflächenspannung, was sich positiv auf die **Benetzung** (Spreitung) und den **Verlauf** bei der Applikation auswirkt.

Wie vorab beschrieben, beeinflusst auch die Vernetzungsgeschwindigkeit die Qualität des zu bildenden Lackfilms. Zu hohe Reaktionsgeschwindigkeiten – vor allem bei Kondensationsreaktionen – können Einschlüsse (Kocher) ergeben, vor allem aber einen gestörten Verlauf (Apfelsinenschalenstruktur).

Die relativ dünnen Lackfilme sollen die Substrate gegen mechanische Einflüsse schützen. Dazu müssen sie eine optimale Kombination von **Härte** und **Flexibilität** haben. Einige Lackfilme müssen auch nach der Applikation gemeinsam mit dem Substrat Verformungen aushalten (Kunststoffe, Bleche aus dem Coil

Coating- und Can Coating-Verfahren, elektrische Leiter). Die müssen dann besonders flexibel sein.

Hier wird als **Flexibilität** eines Lackfilms die Summe aus Plastizität und Elastizität verstanden. **Plastizität** beinhaltet den Grad der Verformbarkeit eines Polymeren durch einen mechanischen Einfluss, ohne eine Rückstellung der Form, wenn der mechanische Einfluss aufgehoben wird. **Elastizität** ist die Verformbarkeit eines Polymeren durch einen mechanischen Einfluss, wobei dann das Polymere in die ursprüngliche Form zurückkehrt, wenn der mechanische Einfluss aufgehoben wird. Die Flexibilität von Lackfilmen wird durch genormte Biegevorgänge (am konischen Dorn^[19]) oder durch Verformung des beschichteten Substrat durch eine eindringende Kugelkalotte (Erichsen-Tiefung^[20], Kugelschlag^[21]) bestimmt. Gemessen wird der Dorndurchmesser bzw. die Eindringtiefe bis der Lackfilm noch keine Verletzung zeigt.

Plastizität beruht auf der freien Beweglichkeit von Molekülsegmenten in Polymeren, ein Maß dafür ist der Verlustmodul der DMTA. Plastizität generierende Bausteine für Polymere sind vor allem längere aliphatische Ketten und Polyetherketten.

Elastizität resultiert aus dem mechanisch beeinflussbaren Assoziationsverhalten der Molekülsegmente und aus der Vernetzung. Ein Maß dafür ist der Speichermodul der DMTA.

Ein Pendant zur Flexibilität ist die **Härte** eines Films. Die Härte eines Polymeren beruht auf einem bereits anfänglichen Widerstand der Moleküle gegen einen mechanischen Einfluss. Die Ursache sind vor allem unbewegliche Molekülsegmente sowie auch beständige Assoziante. Härte generierende Bausteine sind vor allem aromatische und heterocyclische Verbindungen. Außerdem kann auch die Vernetzung zur Härte beitragen. Verbindungen die hart sind und einen geringen molekularen Zusammenhalt haben, sind **spröde**. Das bedeutet, dass sie durch mechanische Einflüsse ihren stofflichen Zusammenhalt verlieren.

Alle Lackfilme enthalten sowohl **plastische** als auch **elastische Anteile** der Flexibilität, allerdings in unterschiedlicher Größe der Anteile. Einen wichtigen Beitrag leistet vor allem die Vernetzung: Die Vernetzung bringt sowohl für plastische als auch spröde Verbindungen elastische Anteile ein. Dabei nähern sich die Eigenschaften trotz der verschiedenen Ausgangsmaterialien an. Es ist davon auszugehen, dass reale Polymerfilme nicht ideal vernetzt sein können. Die Abbildung 0.10 stellt modellhaft eine schematische Darstellung der hier beschriebenen Zusammenhänge zur Diskussion.

Es wird verbreitet angenommen, dass auch Filme mit hoher **Netzwerkdichte** spröde sind. Dafür wurde hier nach einer Begründung gesucht, zumal Systeme

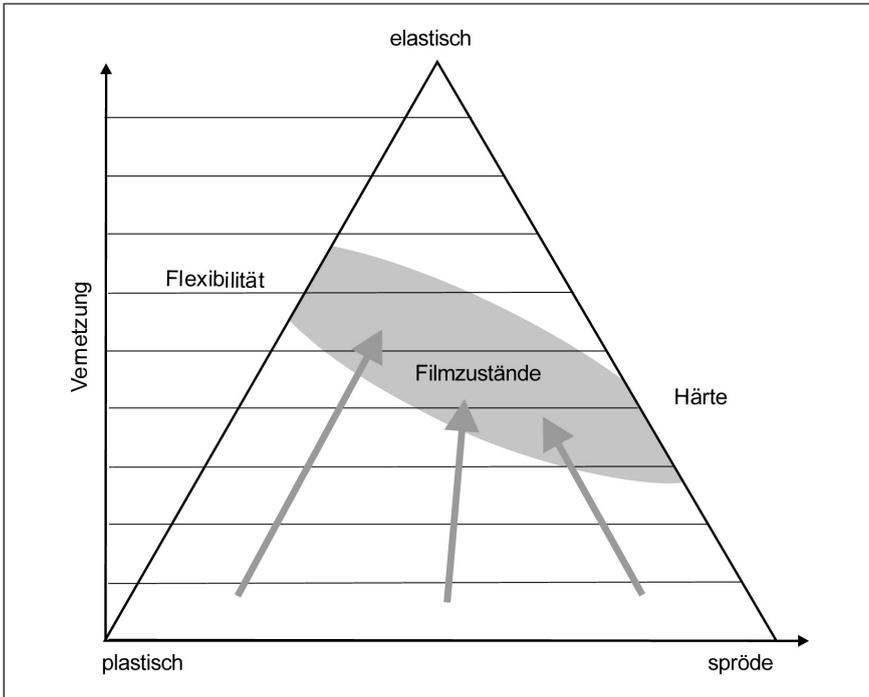


Abbildung 0.10: Zusammenhänge der unterschiedlichen Filmeigenschaften

bekannt sind, die trotz nachweislich hoher Netzwerkdichte und hohen Anteilen an ‚harten‘ Bausteinen sehr flexibel sind, wie beispielsweise UV-Klarlacke, selbstvernetzende Polyester und Polyesterimide für Drahtlacke. Sicher lassen sich durch einfache mechanische Einflüsse – wie bei der Prüfung der Flexibilität – keine Atombindungen der Polymere zerstören, was eine Sprödigkeit hochvernetzter Filme erklären würde.

Es muss daher neben der Vernetzungsdichte noch eine weitere Einflussgröße geben, auf die das unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist. Hier wird postuliert, dass die Größe der Ausdehnung der wirklich kovalent gebundenen molekularen Netzwerke entscheidend auf das Flexibilitätsverhalten von Filmen Einfluss nimmt. Größer ausgedehnte molekulare Netzwerke sollten dann bei gleicher Netzwerkdichte deutlich flexibler (elastischer) sein als geringer ausgedehnte, die – bei mechanischer Beeinflussung – an ihren Rändern – wo sie nur noch physikalisch untereinander verbunden sind – leichter auseinanderbrechen könnten. Dazu werden die Werte des **Speichermoduls** über die **Temperatur** (DMTA) für vernetzte Filme im elastischen Zustand weniger als Maß für die Netzwerkdichte, sondern als Maß für die Größe der wirklich kovalent gebundenen Netzwerke

gesehen. Die oben genannten Beispiele hochvernetzter und trotzdem sehr flexibler Filme zeigen sehr hohe Werte für das Plateau des elastischen Zustands. Wodurch entstehen unterschiedlich große Anteile wirklich kovalent verbundener molekularer Netzwerke? Die meisten Filme mit sehr dichten Netzwerken entstehen aus hochverzweigten, reaktiven Komponenten. Es wird angenommen, dass bei deren Vernetzungsreaktion die Beweglichkeit der wachsenden Moleküle relativ schnell gering wird, bevor größere baumartige Strukturen entstehen können, und dass dann weitere Wachstumsreaktionen zum Erliegen kommen. Wenn aber die ‚Querverbindungen‘ erst sehr langsam zunehmen, wie bei den selbstvernetzenden Polyestern, oder wenn eine effektive Vernetzung auch noch bereits aufgebaute Netzwerkbereiche untereinander verbinden kann, wie bei der UV-Vernetzung, können Filme entstehen, die sowohl eine hohe Netzwerkdicke als auch eine größere Ausdehnung der kovalent verbundenen molekularen Netzwerke enthalten. Solche Filme sind natürlich ideal bezogen auf ihre **Flexibilität** und Beständigkeit. Meistens muss ein Kompromiss eingegangen werden. Geringer verzweigte Bindemittel bauen bei der Vernetzung erst dann ‚Querverbindungen‘ auf, wenn zunächst schon größere baumartige Strukturen entstanden sind. Die resultierenden kovalent verbundenen molekularen Netzwerke sind dann zwar ausgedehnter aber von geringerer Vernetzungsdichte.

Bisher gibt es keine Möglichkeit, die Ausdehnung wirklich kovalent verknüpfter Moleküle in Filmen direkt zu bestimmen, so dass nur eine indirekte Interpretation möglich ist. Filme unterschiedlichster Flexibilität erweisen sich gegenüber den darauf zielenden, verschiedensten Analysenmethoden (z.B. Lichtstreuung, Schallfortpflanzung, fluoreszierende Endgruppen) als völlig homogen.

Auch die Haftung von Filmen wird von den Eigenschaften der Bindemittel beeinflusst. **Haftung** ist der Zusammenhalt einer Filmschicht mit der Oberfläche eines Substrats oder einer bereits applizierten Filmschicht (Zwischenhaftung). Die Effektivität der Haftung wird durch Prüfmethode bestimmt, bei denen versucht wird, die Filmschicht – meistens nach einer bewussten Verletzung des Films – vom Untergrund abzuziehen. Es gibt dabei verschiedene Abschälprüfungen und Abziehprüfungen mit Stempelklebern^[22]. Die gebräuchlichste Methode ist der sogenannte Gitterschnitt^[23]. Dabei wird eine Filmschicht mit einem Schneidegerät mit sechs parallelen Schneidmessern im Abstand von 1, 2 oder 3 mm (je nach Schichtdicke) kreuz und quer bis auf den Untergrund angeschnitten, so dass ein Feld mit 25 kleinen Quadraten entsteht. Dann wird mit Hilfe eines Klebebands versucht, diese kleinen Filmflächen abzuziehen. Als Maß für die Haftung wird die Anzahl der abgezogenen Quadrate bestimmt.

Erweiterte **Haftungsprüfungen** sind die, bei denen Lackschichten durch das Aufprallen metallischer oder anderer harter Prüfkörper belastet werden und die Schadensbilder (Abplatzungen) beurteilt werden. Dazu gehören die verschiedenen

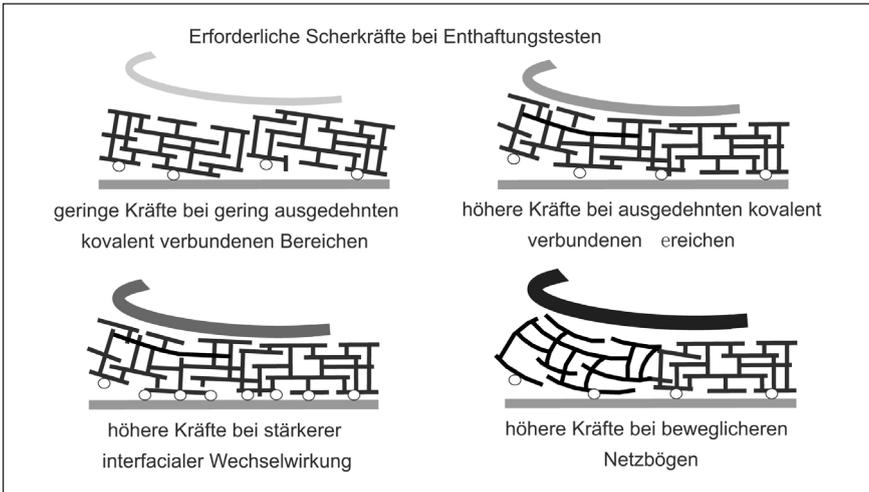


Abbildung 0.11: Einfluss von Filmstrukturen auf die Haftung

Steinschlagprüfungen. Es gibt die Multischlagprüfung^[24] bei denen viele Prüfkörper (Stahlpartikel, Kugeln, Schotter) mit Pressluft auf die Lackschicht geschossen werden, die Einzelschlagprüfung mit einem geführtem Prüfkörper^[25] und die Einzelschlagprüfung mit einem frei fliegendem Prüfkörper^[26] (Kugelschuss).

Eine der Voraussetzungen für eine gute Haftung ist eine gute **Benetzung**, die Assoziationseffekte zwischen Beschichtungsmittel und Substrat beinhaltet. Es besteht die Vorstellung, dass auch die Haftung aus molekularen Wechselwirkungen zwischen Polymerfilm und Substrat besteht, wobei es Anteile von Dispersionskräften, polare Wechselwirkungen und individuelle Wechselwirkungen wie die von Wasserstoffbrückenbindungen, Carbonylgruppen und Aminogruppen gibt. Die Größe der Haftung sollte dann von der Anzahl solcher Assoziationsgruppen pro Fläche abhängen. Aber auch die Flexibilität des Polymers steht damit im Zusammenhang, denn eine elastische Reaktion kann zumindest einen Teil einer abscherend wirkenden Kraft kompensieren. Darum haften vernetzte Polymere mit ausgedehnteren kovalent gebundenen molekularen Netzwerke besser als die mit nur geringen Ausdehnungen. Das gilt schon allein deshalb, weil ausgedehntere Netzwerke viel mehr Assoziationsmöglichkeiten mit dem Substrat aber auch untereinander haben können. Noch bessere Haftung wird erreicht, wenn dazu die Netzbögen der vernetzten Polymere sehr beweglich sind. In der Abbildung 0.11 wird versucht, die verschiedenen Bedingungen modellhaft zu veranschaulichen.

Eine besondere Aufgabe für Beschichtungen auf Metallen ist der **Korrosionsschutz**. Außer den Edelmetallen reagieren alle Metalloberflächen mit dem Sauerstoff der Luft und bilden mit der Zeit eine Oxidschicht. Korrosion entsteht dann,

wenn die Oxidschicht weiter wachsen kann. Einige Metalle bilden geschlossene Oxidschichten, die mit dem Kristallgitter der Metalle verbunden sind und zunächst eine weitere Korrosion verhindern. Das ist z.B. bei Zink und Aluminium der Fall, aber nicht bei Eisen und vielen Stählen (nicht bei den sogenannten Edlstählen). Auf Eisen und vielen Stählen schreitet die Korrosion vor allem dann weiter fort, wenn Feuchtigkeit einbezogen ist. Es bilden sich dann in kondensierten Wassertropfen auf der Oberfläche sogenannte Lokalelemente, die letztlich zu einem Fortschreiten der oxidativen Umsetzung des Metalls zu Rost führen. Rost besteht aus einer Mischung von Eisenoxiden und basischen Eisencarbonaten. Diese Korrosion wird verhindert, indem Filmschichten auf der Oberfläche der Metalle, diese vom Einfluss von Luft und Feuchtigkeit abschirmen. Es gibt zwar keine Lackfilme, die gegenüber Luft und Wasserdampf völlig undurchlässig sind, aber es gibt deutliche Unterschiede. Es ist vor allem sehr wichtig, dass eingetretene Feuchtigkeit nicht zwischen Substrat und Lackfilm kondensieren kann, damit ist dann zumindest die Bildung der beschriebenen Lokalelemente unterbunden.

Einen guten Korrosionsschutz erreichen Filme, die eine intensive Wechselwirkung mit der Metalloberfläche haben und vergleichsweise diffusionsdicht sind. Es gibt dazu auch Pigmente die den Korrosionsschutz unterstützen.

Die Effektivität des Korrosionsschutzes von Beschichtungen wird in Klimakammern und über Salzsprühteste^[27] bestimmt. Dabei wird der Beschichtungsfilm bewusst durch einen Schnitt verletzt, und es wird nach der Belastung beurteilt wie weit eine Korrosion ausgehend von diesem Schnitt fortgeschritten ist (Breite der Unterrostung).

Eine weitere Maßnahme gegen die Korrosion besteht in der **Vorbehandlung** von Metalloberflächen^[28]. Früher wurden dafür Chromate als Korrosionsschutzpigmente verwendet, die aber aufgrund ihrer Toxizität (Chrom-VI-Verbindungen sind karzinogen) nicht mehr eingesetzt werden. Stähle werden heute meistens mit sauren Zinkphosphaten behandelt, die noch zusätzlich bestimmte Metallkationen enthalten. Die Wirkung der Vorbehandlungen beruht darauf, dass dabei eine geschlossene Schicht von Mischkristallen an der Oberfläche des Stahls entsteht, die darüber hinaus zu den Bindemitteln der ersten Filmschicht vermittelnd wirkt (Haftung).

Für Lackfilme mit vernetzten Polymeren werden verschiedene **Beständigkeiten** gefordert.

Die Filme sollten gegen **Lösemittel** und **Chemikalien beständig** sein, neben Säuren und Laugen gehören dazu auch Reinigungsmittel und Lebensmittelinhaltsstoffe sowie Umwelteinflüsse. So werden Automobillacke auf ihre Beständigkeit gegen Baumharz (als Simulation der Ausscheidungen von Blattschildläusen) und Pankreatin (als Simulation der Beeinträchtigung durch Vogelkot) und gegen

Superbenzin, Batteriesäure und Bremsflüssigkeit geprüft. Eine Beeinträchtigung durch die genannten Substanzen beginnt stets mit einer Quellung des Films; erst dann können auch noch chemische Zersetzungen folgen. Daher ist eine der Voraussetzung für die Beständigkeit von Lackfilmen eine hohe Diffusionsdichte. Hohe Diffusionsdichten resultieren aus hohen Glasübergangstemperaturen und hohen Vernetzungsdichten. Weil die Beweglichkeit von Filmmolekülen signifikant von der Temperatur abhängig ist, wird die Beständigkeit auch bei höheren Temperaturen untersucht. Geprüft wird die Chemikalienbeständigkeit z.B. auf einer beschichteten Platte, die jeweils eine Tropfenreihe der Prüfchemikalien enthält in einem Gradientenofen^[29] (Temperaturbereich z.B. 40 bis 90 °C). Bestimmt wird dann die maximale Temperatur, bei der die jeweilige Prüfchemikalie noch keine Beeinträchtigung ergeben hat.

Das zweite Feld der geforderten Beständigkeiten enthält die Wärmebeständigkeit, die Lichtbeständigkeit und die Wetterbeständigkeit.

Besondere **Wärmebeständigkeit** wird für Beschichtungen gefordert, die für Öfen, Heizungen, Motoren, Auspuffanlagen und Elektroartikel (Drahtlacke) verwendet werden. Sie werden durch Vergleich lacktechnischer Eigenschaften vor und nach einer Wärmebelastung geprüft. Dauerwärmebeständigkeiten werden durch Extrapolation der Beständigkeitszeiten bei noch höheren Temperaturen ermittelt. Die Schädigung durch höhere Temperaturen ist verbunden mit dem Einfluss des Luftsauerstoffs. Es sind also letztlich Oxidationsvorgänge. Polymere aus aromatischen und vor allem heterocyclischen Bausteinen sind vergleichsweise wärmebeständiger als die aus aliphatischen und cycloaliphatischen. Es gibt auch Additive für eine bessere Wärmebeständigkeit. Auch die meisten Einbrennlacke werden deshalb auf ihre Wärmebeständigkeit geprüft, weil es bei Einbrennvorgängen zu Ofenstopps kommen kann (Überbrennen). Schadensbilder bei zu geringer Wärmebeständigkeit sind Vergilbung und Versprödung (durch oxidativen Abbau der Filme).

Auch der Einfluss von **Licht** kann zu Vergilbung und zum Filmabbau führen. Die **Wetterbeständigkeit** bedeutet vor allem, dass Filme längere Zeit gegen UV-Licht und Feuchtigkeit bestehen müssen. Dazu kann auch noch der Einfluss durch den sogenannten ‚fall-out‘ kommen, der aus saurem Regen und Ölrüßablagerungen stammen kann. Das energiereiche **UV-Licht** der Sonne (Wellenlängen von 290 bis 400 nm) kann chemische Bindungen zerstören. Die Inhaltstoffe aus dem fall-out können diese Abbaureaktionen beschleunigen. Auch die aus UV-Licht und Luftfeuchtigkeit entstehenden OH-Radikale können zerstörerisch auf Polymermoleküle wirken. Bei der Zerstörung der Molekülbindungen in Filmen entstehen Radikale, die mit der Polymermatrix eines Films reagieren können. Die verschiedenen Bausteine der Polymere reagieren sehr unterschiedlich. Aromatische Verbindungen absorbieren UV-Licht stärker als aliphatische und

cycloaliphatische Verbindungen, die durchlässiger sind. Besonders empfindlich sind alle Bindemittel, die Bausteine mit Ethergruppen enthalten, am meisten die mit aromatischen Ethern (aromatische Epoxidharze). Die bilden unter Einfluss der Bewitterung Peroxide, die zu einem Kettenbruch führen. Auch die Reaktionsprodukte aromatischer Isocyanate sind nicht wetterbeständig. Einen guten **UV-Schutz** bilden die Pigmente in einem Film, vor allem das sehr gebräuchliche Titandioxid ist ein sehr effektiver UV-Absorber. Es kommt bei pigmentierten Systemen daher nur zu einer oberflächlichen Beeinträchtigung der Filme. Die äußert sich in Glanzverlust und Kreiden (Isolierung freier Pigmentpartikel nach Abbau des umgebenden Bindemittels). Klarlacke sind besonders empfindlich. Es wurde gefunden, dass Klarlacke aus Bindemitteln mit aromatischen Bausteinen zwar das UV-Licht besser absorbieren als die ohne solche Bausteine, aber es entsteht dabei ein Schadensbild mit Krakelee-artigen Rissen. Dagegen bauen Klarlackfilme, die keine aromatischen Bausteine enthalten, schichtig ab. Der Schaden wird – obwohl in objektiver Beurteilung größer – als geringer wahrgenommen. Grundsätzlich müssen alle Klarlacke gegen Witterungseinflüsse durch **Additive** geschützt werden. Als Additive wird regelmäßig eine Kombination aus UV-Absorbieren (Oxalanilide, Hydroxybenzotriazole, Hydroxyphenyltriazine) und Radikalfängern (2,2,5,5-Tetramethylpiperidinderivate, HALS = hindered amine light stabilizers) verwendet. Radikalfänger können auch in pigmentierten Lacken verwendet werden, um das Kreiden zu vermeiden.

Für hochwertige Beschichtungen werden Beständigkeiten über lange Bewitterungszeiten garantiert (z.B. 10 Jahre für Automobillacke). Es gibt viele verschiedene Ansätze, solche langen Belastungszeiten durch Simulationen zu verkürzen, wofür ganze Serien an Geräten für die Kurzbewitterung^[30] verfügbar sind. Weiterhin werden reale Langzeittests immer noch durchgeführt. Das geschieht an Orten, die besondere Wetterbedingungen haben, meistens eine ganzjährig hohe UV-Strahlung und hohe Luftfeuchtigkeit. Bekannte Plätze für Bewitterungstests sind die Küste Floridas, die Wüste von Arizona (USA), Allunga in Nordaustralien, Okinawa (Ryūkyū-Inseln, Japan) und La Bahia (Brasilien).

Meistens sind die komplexen Eigenschaftsanforderungen an Beschichtungssysteme nicht mit einer Schicht zu erreichen. Hochwertige Lacksysteme bestehen daher aus **mehreren Schichten**. Dabei sind den einzelnen Schichten bestimmte Funktionen zuzuordnen. Die erste Schicht auf einem Substrat ist die **Grundierung**. Grundierungen haben die Aufgabe, vor Korrosion zu schützen und Haftung der Gesamtschicht auf dem Substrat sicherzustellen. Eine zweite Schicht ist der **Füller**, der zu ausreichend hohen Schichtdicken beitragen, die Strukturen des Untergrunds abdecken und für eine mechanische Beständigkeit der gesamten Beschichtung Sorge tragen soll. Ein **Decklack** ergibt die gewünschten Farbeindrücke und soll beständig sein gegen mechanische Einflüsse, gegen Chemikalien und gegen Bewitterung. **Basislacke** wurden für die Automobillackierung entwickelt,

um bestimmte Effekte zu erzeugen (Metalleffekt). Basislacke benötigen **Klarlacke** als Schutz gegen mechanische Einwirkungen und gegen Chemikalien und Bewitterung. Bei der Automobillackierung werden inzwischen fast alle Farbtöne mit Klarlacken überschichtet. Klarlacke gibt es natürlich auch in anderen Anwendungsfeldern, z.B. bei der Holzlackierung. Weil mehrschichtige Lackierverfahren sehr kostspielig sind, gibt es den Aspekt einzelne Schichten (z.B. den Füller) einzusparen, oder zumindest einzelne Einbrennprozesse bei Industrielacken. Dazu gehört z. B. das sogenannte integrierte Lackierkonzept bei der Automobilserienlackierung^[31] bei dem mehrere Schichten nacheinander appliziert werden (sogenanntes Nass-in-Nass-Verfahren) und dann erst gemeinsam eingebrannt werden. Für einige Anwendungen wird sogar nur eine Schicht benötigt, um die geforderten Eigenschaften zu erfüllen. Zu solchen **Einschichtlacken** gehören z.B. Pulverlacke für Haushaltsgeräte, Metallmöbel und Maschinenteile. Auch Wandfarben sind meist nur einschichtig.

Entwicklungsziele

Geschichtlicher Rückblick

Das wichtigste Thema für die Weiterentwicklung der Bindemittel ist immer noch die Einsparung von Lösemitteln. Die Entwicklung begann Anfang der 1950er Jahre als noch große, offene Tauchbecken für Beschichtungsverfahren (Automobilgrundierungen) mit lösemittelhaltigen Lacken beschickt wurden. Der Hauptaspekt war damals eine Vermeidung der Explosionsgefahren.

Seit spätestens 1973, im Rahmen der ersten Ölkrise, gab es anlässlich der deutlich gestiegenen Kosten des Erdöls und seiner Folgeprodukte auch den Ansatz, Lösemittel für Lacke aus wirtschaftlichen Gründen einzusparen. Erst danach rückte der Aspekt des Gesundheitsverträglichkeit und des Umweltschutzes in den Vordergrund.

Lösemittlemissionen

Relativ spät gab es zunächst regionale dann auch länderübergreifende Gesetze zur Begrenzung der Emission von Lösemitteln unter anderem für die Lackapplikation (VOC-Regelungen^[32], VOC = volatile organic compounds). Danach dürfen Lacke, die handwerklich appliziert werden, nur noch maximal festgelegte Lösemittelanteile enthalten. Die **VOC-Regelung** benennt die maximale Menge nichtflüchtiger Substanz (Massenanteil), die aus einem Liter (Volumenangabe) eines Beschichtungsmittels emittiert werden kann. Bei Wasser enthaltenden Lacken wird die Wassermenge von den flüchtigen Anteilen (im Zähler) und dessen Volumenanteil (im Nenner) abgezogen. Diese Abhängigkeit ist in der Formel 0.5 dargestellt.

$$\text{VOC [g/l]} = \frac{m_{\text{flüchtig}} - m_{\text{Wasser}}}{V_{\text{Lack}} - V_{\text{Wasser}}}$$

Formel 0.5: VOC-Berechnung

Wenn z.B. ein lösemittelhaltiger Klarlack (Dichte $\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$) eine maximale Emission flüchtiger Substanzen von 240 g/l haben darf, muss er einen Applikationsfestkörper von mindesten 73 m-% besitzen.

Bei industriell verarbeiteten Lacksystemen ist dagegen die emittierte Lösemittelmenge der Anlagen in Abhängigkeit der Menge der verarbeiteten Lacksysteme limitiert. Dabei können Lösemittel aus Lacksystemen auch durch verschiedene Verfahren (Absorption, Nachverbrennen) zurückgehalten werden.

Die erste Antwort auf die Anforderung Lösemittel einzusparen, war die Entwicklung von festkörperreichen Lacksystemen. Lacke müssen für die verschiedenen Applikationsverfahren bestimmte – oft relativ niedrige – Viskositäten haben. So haben übliche Lacke, für die Applikation durch Spritzen, Viskositäten von 120 bis 160 mPa · s^[33]. Diese Viskosität muss dann durch möglichst geringe Lösemittelanteile bzw. bei hohen Applikationsfestkörpern erreicht werden. Für festkörperreiche Lacke gibt es auch die Bezeichnung **„High-Solids“**. Es gibt keine allgemeingültige Festkörperangabe für den Begriff High-Solids, sondern nur Angaben zu den einzelnen Lacksystemen und die Werte ordnen sich dabei nach der Ausgangssituation (siehe Tabelle 0.2):

Entwicklung wässriger Lacksysteme

Schon seit Mitte der 1950er Jahre werden wässrige Polymerdispersionen für **Wandfarben** (Bautenlacke) verwendet^[34], und es begann auch die Entwicklung industriell zu applizierender wässriger Lacksysteme^[35]. Die Verwendung von Wasser als Löse- bzw. Dispersionsmittel stand zunächst unter dem Aspekt der Vermeidung von Brand- bzw. Explosionsgefahren der lösemittelhaltigen Lacke (z.B. für Tauchlacke für großformatige Objekte).

Tabelle 0.2: Beispiele High-Solids

| Lacksysteme (Beispiele) | Applikation | konventionell [m-%] | „High-Solids“ [m-%] |
|----------------------------|-------------|------------------------|------------------------|
| Bautenlack, weiß | streichen | 60 | ≥ 80 |
| Grundierung, grau | streichen | 55 | ≥ 70 |
| Basislack, silber | spritzen | 13 | ≥ 30 |
| Decklack, weiß | spritzen | 55 | ≥ 65 |
| Klarlack | spritzen | 45 | ≥ 55 |

In den 1960er Jahren wurden dann wässrige **Tauchlacke** für Automobilgrundierungen eingeführt (siehe Abschnitte 3.3.4 und 2.3.5.6).

Anfang der 1970er Jahre kam dann der Aspekt der Einsparung erdölabhängiger Rohstoffe^[36]. Erst dann war die Vermeidung der Emission gesundheitsschädlicher bzw. umweltschädigender Lösemittel der wichtigste Grund für die Entwicklung weiterer wässriger Lacksysteme. Im Rahmen dieser Entwicklungen wurden viele lösemittelhaltige Beschichtungsmittel durch wässrige Systeme ersetzt. Zunächst gelten für die **wässrigen Bindemittel** die gleichen Aufbauprinzipien wie für die entsprechenden Bindemittel für lösemittelhaltige Systeme und diese Bindemittel haben auch die gleichen Grundeigenschaften. Aber die Substitution bedarf oft eines größeren Aufwands, vor allem wegen des besonderen Verhaltens von Wasser als Löse- oder Dispersionsmittel bei der Applikation. Die Entwicklung ist bis heute noch nicht abgeschlossen.

Flüssige 100 %-Systeme

Es gibt auch Bindemittel, die für Lacke geeignet sind, die ganz ohne Lösemittel appliziert werden können.

Es gibt einmal **flüssige**, sogenannte **100 %-Systeme**. Solche vergleichsweise niedrigviskosen Bindemittel bilden nur dann optimale Filme, d.h. mit den geforderten Eigenschaften, wenn sie sehr effektiv vernetzen können. Es werden daher dafür Bindemittelkombinationen ausgewählt, die sehr reaktiv sind und schon bei Raumtemperatur reagieren können (Zweikomponentenlacke), oder es werden besondere Vernetzungsmethoden verwendet, z.B. die Verwendung von UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Solche Systeme werden bereits eingesetzt, doch es sind weitere Entwicklungsschritte notwendig. Es werden neue Anwendungsgebiete für solche Systeme getestet, und es werden auch neuere Systeme entwickelt.

Pulverlacke

Andere 100 %-Systeme, die ohne Lösemittel appliziert werden können, sind die **Pulverlacke**. An Bindemittel für Pulverlacke wird die Anforderung gestellt, bei ziemlich hohen Temperaturen zu erweichen ($\geq 80^\circ\text{C}$). Sie müssen daher relativ hohe Glasübergangstemperaturen haben ($\geq 55^\circ\text{C}$). Denn sonst könnten die Pulverlacke daraus nicht vermahlen und gesiebt werden, und die Pulver würden bei einer Lagerung bei Raumtemperatur zusammenbacken. Pulverlacke werden in Form von Aerosolen appliziert (Wirbelsinterverfahren^[37], elektrostatische Spritzverfahren^[38]). Pulverlacke bilden Filme in der Schmelze, sie werden daher meistens auf Objekten appliziert, die temperaturbeständig sein müssen. Mit den angewendeten Mahlverfahren werden Pulver mit einer mittleren Teilchengröße um $20\ \mu\text{m}$ erreicht, wobei allerdings die Teilchengrößenverteilung bis zu $50\ \mu\text{m}$ geht^[39]. Aus solchen Pulvern entstehen nur glatte Filme bei Schichtdicken von über $65\ \mu\text{m}$.

Damit ist eine breitere Verwendung von Pulverlacken eingeschränkt, weil die hohen Schichtdicken den Gesamtaspekt der Einsparung organischer Materialien gegenkompensieren. Die Versuche über Pulverlacke mit deutlich kleineren Teilchen auch dünnere, aber glatte Filme zu erzeugen, sind nicht zielführend. Denn solche feinteiligen Pulver sind nicht mehr fluidisierbar, d.h. sie ergeben keine applizierfähigen Aerosole.

Weitere Optimierungen bei den Lackbestandteilen

In der Vergangenheit wurde die Anwendung von Substanzen, die sich als gesundheitsschädlich oder umweltgefährdend erwiesen hatten, eingestellt. Dazu gehörten verschiedene Lösemittel, Pigmente, aber auch Schwermetallverbindungen, z.B. Bleiverbindungen, die als Katalysatoren oder Trocknungsinitiatoren (Sikkative) verwendet wurden, und vor allem auch einige Fungizide und Bakterizide sowie Additive, die einen Bewuchs von Unterwasserbereichen von Schiffen und Anlage verhindern sollen (Tributylzinnverbindungen^[40]). Solche Restriktionen wirken sich auch auf die Auswahl der Bindemittel aus.

Es gibt auch noch weitere Verbindungen, für die Alternativen gesucht werden. So muss die Emission von Formaldehyd noch weiter gesenkt werden; davon sind besonders alle **Aminoharze** betroffen. Organische Kobalt-Verbindungen wirken optimal als Trocknungsinitiatoren (Sikkative). Obwohl Kobalt als Bestandteil des Vitamins B 12 essentiell für den Menschen ist, sind gering höhere Dosen gesundheitsschädlich^[41]. Es ist sehr schwierig, Alternativen zu Kobalt zu finden. Auch die als Katalysatoren bei der Bindemittelherstellung und für die Isocyanatvernetzung verwendeten Dibutylzinn-Verbindungen^[42] sind als gesundheitsschädlich oder toxisch eingestuft und müssen ersetzt werden.

Bei vielen Entwicklungsprojekten wird von **Nachhaltigkeit** gesprochen. Allgemein wird darunter verstanden, dass verfügbare Ressourcen so verwendet werden, dass die Quellen auch für die Zukunft erhalten bleiben. In der Chemie ist damit einmal gemeint, dass mehr auf regenerierbare Rohstoffe zurückgegriffen wird. Zum anderen soll die Herstellung und Anwendung von Produkten keine negativen Einflüsse für die Zukunft bedeuten.

Regenerierbare Rohstoffe für Bindemittel basieren auf Holz (Cellulose), Stärke und auf Fetten und Ölen. Es gibt bisher nur einige wenige Bausteine für Bindemittel, die aus regenerierbaren Rohstoffen gewonnen werden. Noch dominieren die Produkte aus Erdöl und Erdgas, die auch noch preisgünstiger sind. Außerdem gibt es die Diskussion, dass nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie nicht im Wettbewerb zu Lebensmitteln stehen dürfen und diese nicht verteuern sollten.

Wie vorab beschrieben, wurden sogenannte trocknende Öle schon in der Vergangenheit als Lackbindemittel verwendet. Auch das Verfahren der Filmbildung

durch oxidative Vernetzung wäre, wenn keine bedenklichen Initiatoren (Kobaltsalze) mehr verwendet werden, unter ökologischen Gesichtspunkten ideal. Bisher ist aber die oxidative Vernetzung nicht schnell genug, um für industrielle Applikationsverfahren verwendet zu werden. Da wäre also noch ein großes Entwicklungspotenzial.

In der Vergangenheit war die **Verbesserung der Eigenschaften** von Lacksystemen der eigentliche Innovationsmotor für die Weiterentwicklung der Bindemittel. So gab es z.B. in den 1970er und Anfang der 1980er Jahren einen Verdrängungswettbewerb der Lackhersteller untereinander, betreffend die Verbesserung der Wetterbeständigkeit von Automobilserienklarlacken. Heute ist die Qualität der Lacksysteme für die verschiedensten Anwendungsgebiete sehr hoch. Es gibt aber noch Anforderungen an spezielle Eigenschaften, die auch eine weitere Bindemittelentwicklung fordern könnten. Beispiele dafür sind: selbstreinigende Bautenlacke, Antigraffiti-Beschichtungen, höhere Chemikalienbeständigkeit und Kratzbeständigkeit spezieller Decklacksysteme, selbstorientierende Lackschichten.

Nach den Anforderungen nach Verbesserung der Eigenschaften waren es die ökologischen Forderungen und der Gesundheitsschutz, die die Entwicklungsrichtungen beeinflussten und noch beeinflussen. Dazu gehört es, die Anwendungsgebiete lösemittelarmer, wässriger oder lösemittelfreier Beschichtungssysteme zu erweitern. So wird z.B. versucht, das Anwendungsgebiet von durch UV-Licht vernetzende Lacke zu erweitern, was momentan noch Probleme bereitet.

Aktuell gibt es vor allem auch ökonomische Aspekte, wie die Rationalisierung der Applikationsverfahren, die eine Rolle spielen. Es geht dabei nicht nur um die Einsparung von Einzelmaßnahmen wie z.B. die, die zu dem sogenannten integrierten Lackierprozess führte. Sondern das wichtigste Ziel ist die Applikationssicherheit. Damit ist gemeint, dass Lacke ohne besonderen Aufwand und manuelle Eingriffe (Automatenapplikation) immer das gleiche, gute Lackierergebnis zeigen.

Einen großen Raum nehmen auch noch die Maßnahmen ein, die notwendig sind, die umfassenden Forderungen nach **Qualitätssicherung** ^[43] zu erfüllen. Bei Bindemitteln sind das vor allem Absicherungen bei Rohstoffänderungen (z.B. gleiche Substanz, aber von einem anderen Rohstoffhersteller) oder bei der Verlagerung des Produktionsstandortes für das Bindemittel, obwohl dabei das gleiche Herstellverfahren angewendet wird. Die erforderlichen Maßnahmen binden dabei sehr viele Ressourcen.