

TECHNOLOGIE DES BESCHICHTENS



Ulrich Meier-Westhues

Polyurethane

Lacke, Kleb- und Dichtstoffe



Vincentz Network GmbH & Co KG

Ulrich Meier-Westhues

Polyurethane Lacke, Kleb- und Dichtstoffe

Das Netzwerk der Branche



**FARBE
UND
LACK**



Vorwort

Marktattraktive Produkte schaffen, Fertigungsprozesse effizient und umweltschonend gestalten sowie sich im globalen Wettbewerbsumfeld behaupten – dies sind Triebfedern für Innovation und technologischen Fortschritt. Lack-, Klebstoff- und Dichtstofftechnologien übernehmen dabei eine zunehmend bedeutende Rolle.

Die Polyurethan-Chemie hat diese Branchen maßgeblich beeinflusst und den Einsatz dieser Technologien in vielen Fällen erst möglich gemacht. Die enorme Vielfalt und Kombinationsmöglichkeit der Polyurethan-Rohstoffe führen zu einer beeindruckenden Variationsbreite an Eigenschaften. Ihre außerordentliche Anpassungsfähigkeit an die verschiedensten Anforderungen ermöglicht gezielte, maßgeschneiderte Lösungen.

Die Polyurethan-Chemie hat sich weltweit in vielen Anwendungen im Bereich Lackieren und Beschichten, sowie Kleben und Abdichten etabliert. Ihr Entwicklungspotenzial ist aber längst noch nicht erschöpft. Ständig werden neue Applikationen erschlossen, und die Produktpalette der Polyurethan-Rohstoffe wird heute systematisch für steigende Anforderungen weiterentwickelt.

Während noch vor Jahren lösemittelbasierende Formulierungen im Vordergrund standen, nimmt die Bedeutung lösemittelfreier, wässriger oder UV-härtender Systeme stetig zu. Dabei liefert die Polyurethan-Chemie geradezu ein Paradebeispiel dafür, dass ökologische Verbesserungen, steigender Qualitätsanspruch und ökonomischer Erfolg nicht konträr, sondern ideal im Einklang stehen können.

Polyurethanrohstoffe kamen in der Lack- und Klebstoff-Branche erstmals vor 50 Jahren zum Einsatz. Sie erlebten seitdem eine stürmische Marktentwicklung. Auch für die kommenden Jahrzehnte wird ein anhaltendes, überdurchschnittliches Wachstum erwartet. Die Ursache liegt zum einen in den großen Innovationsmöglichkeiten dieser Chemie, zum anderen in der zunehmenden Internationalisierung der Industrie. Die Folge ist ein weltweiter Aufbau von Produktionskapazitäten.

Dabei gewinnt die freiwillige Selbstverpflichtung der chemischen Industrie zum „Verantwortlichen Handeln“ (Responsible Care) nach dem Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung 2002 in Johannesburg weiter an Bedeutung. Gesetzgeber und Industriepartner sind gleichermaßen gefordert, die globalen ökologischen Herausforderungen zu lösen.

Das 50jährige Jubiläum der Polyurethane gibt den Anlass für die Erstellung dieses Buches. Es vermittelt einen umfangreichen aktuellen Überblick über die Möglichkeiten der Polyurethan-Chemie und knüpft an das Buch „Polyurethane für Lacke und Beschichtungen“ von *Manfred Bock* und seinem Autorenteam aus dem Jahre

1999 an. Es wurde aktualisiert und um Anwendungen aus dem Klebstoffbereich sowie um neue Einsatzgebiete erweitert. Zunächst wird in die Chemie der Polyurethane eingeführt, um dann die zahlreichen und vielfältigen Anwendungen in ihrer derzeitigen Bedeutung sowie mit ihren Zukunftsperspektiven darzustellen.

Dem „Neueinsteiger“ sollen die Informationen in dem Buch die wesentlichen Zusammenhänge der Polyurethan-Chemie vermitteln sowie einen Eindruck über die Einsatzmöglichkeiten in den Branchen geben.

Dem erfahrenen Spezialisten kann das Buch aktuelle Entwicklungen und Perspektiven aufzeigen. Es mag ihm darüber hinaus als Kompendium dienen, um sich auch außerhalb seines Spezialgebietes über wichtige Neuerungen rund um Polyurethane für Lacke-, Klebstoffe und Dichtstoffe zu informieren.

Dieses Buch richtet sich aber insbesondere auch an den Leser, der Interesse und Spaß am technologischen Fortschritt hat und der Innovation als den Schlüssel für seinen geschäftlichen Erfolg ansieht. Ihm soll dieses Buch Anregungen für eigene Kreationen geben.

Die Kapitel wurden allesamt von Experten in ihren Gebieten verfasst. Nur durch ihr Engagement konnte dieses Buch realisiert werden. Ihnen allen gilt mein Dank für ihre Beiträge und die zahlreichen Diskussionen.

Th. Bäker, Dr. B. Baumbach, Dr. H. Blankenheim, Dr. M. Brahm, Dr. J. Brück, M. Casimir, Dr. H. Casselmann, Dr. S. Dörr, Dr. Th. Fäcke, Th. Feller, Dr. W. Fischer, Dr. U. Freudenberg, Dr. O. Ganster, M. Grahl, Dr. D. Greszta-Franz, Dr. Ch. Gürtler, Dr. E. Haensel, Dr. R. Halpaap, B. Hausstätter, Dr. W. Henning, R. Hertrampf, Dr. S. Hofacker, Dr. M. Homann, Dr. W. Hovestadt, Dr. Ch. Irle, O. Kirihara, Dr. H.-J. Laas, Dr. H.-W. Lucas, Dr. M. Mager, Dr. M. Matner, Dr. E. Mayer, Dr. M. Mechtel, Dr. M. Melchior, Dr. H. Mertens, H. Müller, V. Nebe, Dr. A. Nennemann, Dr. K.-L. Noble, Dr. S. Nowak, Dr. R. Pires, Dr. T. Pohl, Dr. J. Schmitz, Dr. J. Schrot, Dr. Ed Squiller, Dr. H. Stepanski, Dr. Th. Stingl, Dr. N. Stöckel, Dr. R. Trinks, Dr. M. Vollmer, Dr. J. Weikard, A. a. d. Wieschen, Dr. M. Wintermantel, K.-H. Wührer, P. Yu

Frau *M. E. Beenen-Fuchs*, Frau *D. Büße* und Frau *S. Köster* danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Gestaltung und Korrektur des Manuskriptes.

Herrn *B. Steinhilber*, Bayer MaterialScience AG danke ich für die bereitwillige Unterstützung dieses Projektes.

Leverkusen, April 2007

Dr. Ulrich Meier-Westhues

Entsprechend der Richtlinien des Verlages haben sich die Verfasser bemüht als Marke geschützte Produktnamen durch Anführungszeichen „“ zu kennzeichnen. Dies konnte jedoch nur nach bestem Wissen und Gewissen ohne Anspruch auf Vollständigkeit erfolgen. Ist das im Einzelfall nicht geschehen, so berechtigt dies nicht zu der Annahme, dass der ungekennzeichnete Begriff frei gebräuchlich ist. Es können auch im Einzelfall versehentlich ungeschützte Produktnamen als registrierte Marken gekennzeichnet worden sein. Sofern der Leser beabsichtigt, die Begriffe zu verwenden, ist er deshalb zu eigenen Nachforschungen verpflichtet, eine Haftung kann nicht übernommen werden. Gleiches gilt für die Zuordnung der Produktnamen zu bestimmten Herstellern. Diese beinhaltet nicht notwendig die Aussage, dass die geschützte Marke auch im Eigentum des jeweiligen Herstellers steht.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dass die Autoren lediglich ihre persönliche Auffassung nach bestem Wissen und Gewissen wiedergeben. Dies entbindet den Leser nicht davon, eigene Nachforschungen bei der An- oder Verwendung der verschiedenen beschriebenen Verfahren oder Erzeugnisse anzustellen und/oder ergänzende Beratungsleistungen einzuholen. Eine Haftung der Autoren oder der Bayer MaterialScience AG ist insofern und soweit gesetzlich zulässig unter allen rechtlichen Gesichtspunkten ausgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	14
1.1	Historische Aspekte	14
1.2	Thematische Abgrenzung	16
2	Wirtschaftliche Betrachtungen und Marktanalyse	17
2.1	Lacke und Beschichtungen	17
2.2	Klebstoffe und Dichtstoffe	20
3	Chemische Grundlagen.....	25
3.1	Di- und Triisocyanate	25
3.2	Reaktionen von Isocyanaten	28
3.3	Polyisocyanate	30
3.4	Prepolymere	35
3.5	Blockierte Polyisocyanate	36
3.6	Hydrophilisierte Polyisocyanate	43
3.7	Reaktionspartner	46
3.7.1	Polyacrylatpolyole	46
3.7.2	Polyesterpolyole	48
3.7.3	Polyetherpolyole	49
3.7.4	Polycarbonatpolyole	50
3.7.5	Polycaprolactonpolyole	50
3.7.6	Polyurethanpolyole	51
3.7.7	Polyamine	51
3.8	Wässrige Dispersionen	53
3.8.1	Polyurethandispersionen	53
3.8.2	Polyacrylatdispersionen	56
3.9	Urethanacrylate	57
4	Lacktechnologische Grundlagen.....	63
4.1	Aspekte der 1K- und 2K-Lacktechnologie	63
4.2	Lösemittelhaltige und -freie Systeme	66
4.3	Wässrige Systeme	68
4.4	Verfahrenstechnik	72
4.4.1	Verarbeitung von 1K-PUR-Lacken	72
4.4.2	Verarbeitung von 2K-PUR-Lacken	72
4.5	PUR-Pulverlacke	78
4.6	Strahlenhärtung	80
4.6.1	Technologie und Beschichtungsformulierung	80

4.6.2	Bindemittel für die Strahlhärtung	81
4.6.3	Urethanacrylate für die UV (Mono Cure)- und Elektro- nenstrahlenanwendung	81
4.6.4	Wässrige UV-härtende PUR-Lacke	84
4.6.5	Urethanacrylate für die UV-Pulver Anwendung.....	85
4.6.6	Isocyanatourethanacrylate für die Dual Cure Technologie	85
4.7	Nanotechnologie in Polyurethan-Lacken	87
5	Polyurethan-Anwendungsgebiete für Lacke und Beschichtungen	92
5.1	Holzbeschichtung	92
5.1.1	Anforderungen an Holz-/Möbellacke	93
5.1.2	Polyisocyanate für Holz-/Möbellacke	95
5.1.3	Lösemittelbasierende 2K-PUR-Lacke.....	95
5.1.4	Feuchtigkeitshärtende Lacke	99
5.1.5	Urethanmodifizierte Öl- und Alkydharz-Lacke.....	99
5.1.6	Strahlhärtende Urethanacrylat-Lacke	100
5.1.7	Wasserverdünnbare PUR-Lacke.....	101
5.1.8	Wasserverdünnbare UV-härtende 1K-PUR-Lacke	103
5.1.9	Ausblick.....	104
5.2	Metalllackierung.....	105
5.2.1	Allgemeine Industrielackierung	105
5.2.1.1	Lacktechnische Aspekte der PUR-Beschichtungen.....	106
5.2.1.2	Wässrige Polyurethanlacke	109
5.2.2	Coil Coating.....	112
5.2.3	Can Coating.....	120
5.2.4	Pulverlacke	123
5.2.4.1	Technologie der Pulverlacke	123
5.2.4.2	Polyurethan-Pulverlacke.....	125
5.2.5	Korrosionsschutz	129
5.2.5.1	Technologische Aspekte PUR-basierender Korrosions- schutzbeschichtungen	132
5.2.5.2	Grundbeschichtungen	133
5.2.5.3	Zwischenbeschichtungen.....	134
5.2.5.4	Deckbeschichtungen	135
5.2.5.5	Polyurethan-Kohlenwasserstoffharz Kombinationen	135
5.2.5.6	Polyasparaginsäureester	136
5.2.5.7	Rohrbeschichtungen	137
5.2.6	Drahtlackierung	140
5.3	Automobilserienlackierung	142
5.3.1	Kathodische Tauchlackierung.....	144
5.3.2	Nahtabdichtung, Unterbodenschutz, Schalldämmung	145

5.3.3	Füller.....	147
5.3.4	Basislack und Klarlack.....	150
5.3.5	Ausblick.....	156
5.4	Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.....	157
5.4.1	Anforderungsprofil.....	159
5.4.2	Arbeitsschritte der Autoreparatur- und Großfahrzeug- lackierung.....	161
5.4.3	Verarbeitung und Kenndaten von 2K-PUR-Lacken.....	162
5.4.4	Rohstoffauswahl.....	164
5.4.5	Emissionsarme PUR-Lacke.....	166
5.4.5.1	2K-PUR High Solid-Lacke.....	170
5.4.5.2	2K-PUR Very High Solid-Lacke.....	170
5.4.5.3	Wässrige PUR-Lacke.....	171
5.4.6	Strahlenhärtende Lacke.....	179
5.4.7	Innenauskleidung von Großfahrzeugen.....	181
5.5	Kunststofflackierung.....	182
5.5.1	Marktbetrachtung.....	182
5.5.2	Lackierprozess.....	183
5.5.3	Rohstoffauswahl.....	186
5.5.4	Lackierkonzepte für Automobilanbauteile.....	189
5.5.5	Softfeel-Lacke: Haptik im Automobilinnenraum.....	191
5.5.6	Industrielle Kunststofflackierung.....	193
5.5.7	UV-Technologie in der Kunststofflackierung.....	194
5.6	Einsatz auf Glas.....	195
5.6.1	Behälterglaslackierung.....	195
5.6.2	Glasfaserschlichte.....	197
5.7	Einsatz auf Textilien und Leder.....	199
5.7.1	Textilbeschichtung.....	199
5.7.2	Polyurethan-Kunstleder und mikroporöse Beschichtungen	204
5.7.3	Lederbeschichtung.....	206
5.8	Veredelung von Papier und Folien.....	208
5.8.1	Papierherstellung.....	208
5.8.2	Papierbeschichtung.....	208
5.8.3	Herstellung dekorativer Beschichtungswerkstoffe für den Möbel- und Innenausbau.....	210
5.8.4	Ausrüstung technischer Papiere und Folien.....	211
5.9	Bauanwendungen.....	212
5.9.1	Bodenbeschichtung.....	212
5.9.1.1	Technologie der PUR-Fußbodenbeschichtungen.....	214
5.9.1.2	Anwendungsbeispiele.....	217
5.9.2	Wandbeschichtungen.....	220
5.9.2.1	Beschichtungssysteme.....	221

5.9.2.2	PUR-Wandbeschichtungen	223
5.9.3	Flächige Abdichtungen	226
5.9.3.1	Flachdachabdichtung mit PUR-Flüssigfolien.....	226
5.9.3.2	Balkonabdichtung mit PUR-Membranen	229
6	Polyurethanklebstoffe	241
6.1	Einführung	241
6.2	Klassifizierung	242
6.3	PUR-Reaktivklebstoffe.....	244
6.3.1	Rohstoffe	244
6.3.2	2K-PUR-Reaktivklebstoffe	247
6.3.3	Feuchtehärtende Einkomponenten-Reaktivklebstoffe.....	251
6.3.3.1	1K-PUR-Systeme	251
6.3.3.2	1K-Silan-terminierte Polyurethane.....	253
6.3.4	PUR-Folienverbundklebstoffe.....	253
6.4	Lösemittelklebstoffe auf Basis von Hydroxylpoly- urethanen	259
6.4.1	Hydroxylpolyurethane	259
6.4.2	Vernetzerisocyanate für lösemittelhaltige Klebstoffe.....	261
6.5	Polyurethan-Dispersionsklebstoffe.....	262
6.5.1	Produkte.....	262
6.5.2	Formulierung	263
6.5.3	Vernetzerisocyanate für Dispersionsklebstoffe	264
6.5.4	Trocknung.....	266
6.5.5	Das Prinzip der Thermoaktivierklebung.....	267
6.5.6	Anwendungen und Anwendungstechnik	269
6.5.7	Latent-reaktive Polyurethan-Dispersions-Klebstoffe	271
6.6	Schmelzklebstoffe	273
6.6.1	Nicht-reaktive Hydroxylpolyurethan-Schmelzklebstoffe...	273
6.6.2	Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe.....	276
7	Polyurethan-Dichtstoffe	284
7.1	Begriffe und Definitionen.....	284
7.2	Chemischer Aufbau	284
7.2.1	Isocyanatvernetzende Systeme	284
7.2.2	Silan-modifizierte Polymere	286
7.3	Formulierung	288
7.3.1	NCO-reaktive 1K-Polyurethandichtstoffe	288
7.3.2	Silan-terminierte Polyurethane	289
7.4	Verarbeitung	289
8	Neue Anwendungsgebiete für Polyurethane	291
9	Kombinatorische Materialentwicklung und Hochdurchsatzanalyse.....	294

9.1	Kombinatorische Materialentwicklung	294
9.2	Statistische Versuchsplanung und Hochdurchsatzanalysen im Labor	295
9.3	Blockierte Isocyanate mit niedriger Einbrenntempe- ratur – Beispiel einer kombinatorischen Entwicklung	297
10	Gewerbehygienische Aspekte der Herstellung und Verarbeitung von Polyurethanlacken und -klebstoffen	303
10.1	Arbeitsschutz	303
10.1.1	Monomere und polymere Isocyanate	303
10.1.1.1	Kennzeichnung	304
10.1.1.2	Grenzwerte	306
10.1.1.3	Isocyanatanalytik	308
10.1.2	Reaktionspartner für Polyisocyanate	309
10.1.3	Verarbeitung von Polyurethanlacken.....	310
10.1.3.1	Allgemeine Schutzmaßnahmen	310
10.1.3.2	Spritzverarbeitung	311
10.1.3.3	Wässrige 1K- und 2K-Reaktivsysteme	313
10.1.3.4	Einbrennurethanharze	313
10.1.3.5	Spezielle Aspekte der Verarbeitung von Produkten auf MDI-Basis	314
10.1.4	Entsorgung von Polyisocyanatresten und Behandlung gebrauchter Gebinde.....	317
10.2	Aspekte des Verbraucherschutzes.....	318
10.2.1	Polyurethanlackierungen und Innenraumluft	318
10.2.2	Do-it-yourself und Polyurethane	319
10.2.3	Relevante gesetzliche Bestimmungen für Lack- und Klebstoffe im Lebensmittelkontakt.....	320
10.2.4	Polyurethanlacke und Trinkwasser.....	322
10.2.5	Verhalten von Polyurethanlacken im Brandfall.....	323
11	Ökologie.....	327
11.1	Lösemittlemissionen	327
11.2	Abfall	332
11.3	Abwasser	334
12	Nachhaltige Entwicklung	336
13	Allgemeine Literaturhinweise	338
	Index	339

4 Lacktechnologische Grundlagen

4.1 Aspekte der 1K- und 2K-Lacktechnologie

Bei der Bildung einer organischen Beschichtung wird – sieht man von der Folienkaschierung ab – in aller Regel eine flüssige Phase durchlaufen. Dies gilt auch für Pulverlacke, da diese nach der Applikation durch Aufschmelzen von der festen in die flüssige Phase überführt werden. Die Verfestigung der flüssigen Beschichtungsmaterialien erfolgt dann auf dem Substrat.

Generell gibt es bei der Ausbildung des festen Lackfilms zwei Trocknungsmechanismen: der physikalische Trocknungseffekt – Abdunsten des lösenden oder dispergierenden Mediums – und die chemische Härtung, d.h. die Verfilmung über eine chemische Reaktion. Beide Effekte können sich beim Trocknungsprozess überlagern.

Physikalische Trocknung

Für eine Reihe von Anwendungen haben sich Lackharze durchgesetzt, die ausschließlich über eine physikalische Trocknung verfilmen. Derartige Harze sind z.B. in organischen Lösemitteln gelöste Polymere, hier Polyurethane und Polyurethanharbstoffe. Man schätzt sie z.B. in der Kunststofflackiertechnik oder bei der Textilbeschichtung.

Vor allem haben sich physikalisch trocknende Bindemittel in Form wässriger Dispersionen im *Do-it-yourself*-Bereich, namentlich für Bauanwendungen, durchgesetzt. Sie lassen sich als einkomponentige Systeme einfach handhaben und erfüllen in aller Regel ihren Zweck, sofern nicht extreme Anforderungen an die Beständigkeit gestellt werden. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass physikalisch trocknende Systeme nicht vernetzt sind – die Filmfestigkeit beruht hier auf assoziativen Wechselwirkungen der Molekülketten – und dass sie demnach unter Einwirkung von Löse- und Reinigungsmitteln wieder resolvatisiert (gelöst/angequollen) werden können.

Um in solchem Falle die Beständigkeiten zu verbessern, sind hohe mittlere Molekulargewichte bis 150.000 g/mol^[1] anzustreben. Eine beliebige Molmassensteigerung ist wegen der damit einhergehenden Viskositätszunahme des Lackes und der dadurch bedingten Verarbeitungsproblematik nicht möglich. Anders ist die Situation bei den entsprechenden wässrigen oder nicht-wässrigen, dispersen Zweiphasensystemen. Hier bestehen derartige Beschränkungen durch hohe Molekulargewichte nur zum Teil.

Chemische Trocknung

Bei reaktiven Beschichtungsmaterialien ist zwischen ein- und zwei- oder auch mehrkomponentigen Systemen zu unterscheiden.

Bei einkomponentigen PUR-Systemen (1K-PUR) unterscheidet man zwischen Einbrenn- und bei Raumtemperatur vernetzenden Lacken. Bei letzteren nutzt man die Reaktivität der Isocyanate gegenüber Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit, spricht somit von „feuchtigkeitshärtenden“ PUR-Lacken. Die Trocknungsgeschwindigkeit im Lackfilm hängt, neben dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, ab von

- der Temperatur
- der Reaktivität der Isocyanatgruppen
- der Schichtdicke
- der Hydrophilie des Beschichtungsmaterials
- dem Verzweigungsgrad (Funktionalität) und
- dem Molekulargewicht des Polymers sowie
- der Art und Menge eventuell verwendeter Katalysatoren.

Als externe Katalysatoren werden sowohl tertiäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen (z. B. DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) als auch Metallsalze des Zinns, Zinks oder Bismuts^[2] eingesetzt. Sind die katalytisch wirksamen Bausteine in der Polymermatrix so fest verankert, dass sie aus der Beschichtung nicht auswandern können, spricht man von internen Katalysatoren. Zum jeweiligen Lackrohstoff gelangt man dann z.B. durch Einbau von tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polyethern oder von Hydroxyaminen.

Typische Systeme

Neben 1K-Bindemitteln, auf Basis feuchtigkeitshärtender Isocyanatprepolymere, können auch lagerstabile 1K-Systeme aus Polyisocyanaten mit Polyolen oder Polyaminen formuliert werden. Dies setzt jedoch eine Modifizierung von reaktiven Gruppen der einzelnen Komponenten oder des Gesamtsystems voraus.

Folgende Beschichtungssysteme dieses Grundtyps werden derzeit in der Praxis eingesetzt:

- blockierte Polyisocyanate/Polyole,
 - in gelöster Form bei Einbrennlacken
 - in fester Form als Pulverlacke,
- Polyisocyanate/blockierte Amine, die mit Luftfeuchte in die freien Amine rückspalten oder bei erhöhten Temperaturen mit Isocyanaten reagieren,
- mikroverkapselte Systeme, bei denen die Reaktionspartner – durch eine Diffusionssperre – getrennt voneinander vorliegen und die Vernetzungsreaktion thermisch eingeleitet wird^[3].

Lufttrocknende Lacke

Zu der Gruppe der bei Raumtemperatur reaktiven 1K-PUR-Lacke zählen auch die Sauerstoff-vernetzenden Systeme mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffketten. Sie werden beispielsweise durch Einbau entsprechender Fettsäuren bzw. Fettalkohole im Polyurethanpolymer erhalten. Unter Sikkativierung (Katalysierung) mit Salzen des Kobalt, Blei, Mangan (Primärtrockner) sowie Magnesium, Zink, Calcium, Strontium (Hilfstrockner) vernetzen diese Produkte an der Luft. Je nach Harzaufbau und äußeren Bedingungen laufen hierbei die unterschiedlichsten Reaktionen ab^[4]. Der Vernetzungsreaktion liegt zumeist ein radikalischer Mechanismus zugrunde. Darüber hinaus führen Sekundärreaktionen zu Ketonen, Aldehyden und anderen Oxidationsprodukten.

Beschichtungsstoffe, die über α -ständige Carbonylgruppen aktivierte Doppelbindungen oder Allylethergruppen enthalten, lassen sich – im Gegensatz zu den fettsäuremodifizierten Polyurethanen (s.o.) – mit energiereicher Strahlung, z.B. UV-Licht, in wenigen Sekunden aushärten^[5] (Strahlenhärtung). Voraussetzung dafür ist jedoch eine genügend hohe Doppelbindungsichte in diesen 1K-Systemen und die Mitverwendung von Fotoinitiatoren.

Dual-Cure-Technologie

Von besonderem Interesse sind Dual-Cure Systeme, bei denen die PUR- und UV-Vernetzungschemie miteinander kombiniert werden. Der Vorteil liegt zum einen in der damit verbundenen wirtschaftlichen Prozessführung, des Weiteren, dass auch im Schattenbereich eine Härtung über den 2K-PUR-Mechanismus abläuft. Die resultierenden Lackfilme liegen auf hohem Qualitätsniveau, eine Eignung wird zur Zeit sowohl für die Metall- als auch Kunststofflackierung untersucht.

Silylmodifizierte Polyurethane

Eine neue Produktklasse stellen Trialkoxysilyl-modifizierte Polyurethane dar, die ebenfalls einkomponentig verarbeitbar sind^[6]. Man erhält diese Produkte aus NCO-funktionellen Prepolymeren durch Umsetzung mit speziellen Aminoalkoxysilanen. Katalysiert durch Metallsalze hydrolysieren die Alkoxysilylgruppen zu Silanolen, die anschließende Silanpolykondensation führt dann zur Vernetzung.

Verarbeitung

Dem Vorteil der einkomponentigen Verarbeitungsweise von feuchtigkeitshärtenden Beschichtungssystemen stehen einige Nachteile gegenüber. Diese bestehen in der aufwändigen Formulierung ebenso wie in der Notwendigkeit einer sorgsamem Vortrocknung eventuell feuchter Pigmente. Anders liegen die Verhältnisse bei den zwei- bzw. mehrkomponentigen Beschichtungsmaterialien. Hier hat man auf eine genaue Dosierung von Polyolkomponente und Härter zu achten.



Abbildung 4.1: 2K-Dosieranlage^[7]

Die Herstellung pigmentierter 2K-Beschichtungsstoffe ist dagegen, sofern die Pigmente in die Polyolkomponente eingebracht worden sind, ohne erhöhten, vorhergehenden Trocknungsaufwand möglich. Ein weiterer Vorteil der 2K-Technologie liegt in der blasenfreien Aushärtung der Lackfilme auch bei hoher Schichtdicke. Die Verarbeitungszeit lässt sich durch Verwendung unterschiedlichster Katalysatoren in weiten Grenzen variieren.

2K-PUR-Lacke werden nach unterschiedlichen Methoden verarbeitet, wobei die Verarbeitungszeit (Topfzeit) eine wichtige Rolle spielt. Bei Bindemittelkombinationen

auf Basis aromatischer Polyisocyanate sind – im Gegensatz zu aliphatischen Härtern – die Verarbeitungszeiten so kurz, dass in der Regel spezielle, auf Zweikomponentenmaterialien zugeschnittene Anlagen *2K-Anlagen* erforderlich sind.

Die Reaktivität von Polyisocyanaten mit aliphatischen Aminen ist so hoch, dass auch *2K-Anlagen** für ihre Verarbeitung nicht mehr in Betracht kommen. Aufgrund der raschen Vernetzung setzen sich Anlagenteile (Schläuche, Spritzpistole etc.) durch Polyharnstoffbildung zu. Um hier eine kontrollierte Vernetzungsreaktion zu ermöglichen, müssen diese Amine in geeigneter Weise modifiziert, z.B. blockiert oder sterisch gehindert werden.

4.2 Lösemittelhaltige und -freie Systeme

Den mengenmäßig größten Anwendungsbereich decken lösemittelhaltige 1K- und 2K-PUR-Lacke ab. Sie sind vorzufinden in einem breiten Spektrum industrieller Anwendungen: in der Fahrzeuglackierung (Autoserie – Autoreparatur – Flugzeuge – Schienenfahrzeuge), in der Kunststofflackierung, bei Korrosionsschutzanstrichen oder im Holz-/Möbelbereich.

Auch das Einsatzspektrum der lösemittelhaltigen 1K-PUR-Lacke (luft- bzw. feuchtigkeitshärtend oder für den Einbrennbereich) ist weit gefächert. Es reicht von der Parkettlackierung bis zu Coil Coating-Anwendungen, vom Füllereinsatz in der Pkw-Serienlackierung bis zur Kunststoffbeschichtung.

Einteilung

Je nach Festkörpergehalt (niedrig – mittel – hoch) unterscheidet man zwischen Low-Solid-, Medium-Solid- und High-Solid-Lacken (ls-, ms-, hs-Lacke), wobei die Grenzen zwischen ihnen nicht verbindlich definiert sind. Bezugspunkt ist in aller Regel der Festkörpergehalt bei Spritzviskosität.

*Eine solch abgekürzte Bezeichnungsweise hat sich aus praktischen Gründen eingebürgert; so spricht man auch von 2K-Spritzpistole, 2K-Lackierautomaten usw. Gemeint mit 2K ist natürlich immer das mit dem jeweiligen Gerät zu verarbeitende Lackmaterial.

Um mit weniger organischem Lösemittel auszukommen und so den steigenden Anforderungen an den Umweltschutz zu entsprechen, geht der Trend eindeutig zu High-Solid-Lacken mit mehr als 60 % Festkörpergehalt. Für solche Lacke benötigt man niedrigviskose (niedermolekulare) Reaktionspartner – Polyisocyanate und Polyole, gegebenenfalls in Abmischung mit Reaktivverdünner.

Anwendungen

Lösemittelfreie, flüssige PUR-Beschichtungen finden Anwendung im Bau- und Korrosionsschutzbereich, aber z.B. auch für den Fahrzeugunterbodenschutz. Gefordert werden blasenfreie Beschichtungen, selbst bei hoher Schichtdicke. Diese Forderung ist nur mit lösemittelfreien 1K- und 2K-Formulierungen zu erfüllen, was die Zahl der in Betracht kommenden Polymere stark einschränkt.

Besondere Bedeutung für 2K-Anwendungen haben niedrigviskose Polyether, zum Teil auch Polycarbonate, und als Härterkomponente MDI-Polymere vom Typ „Desmodur VL“. Die Verarbeitungszeiten der hieraus hergestellten Beschichtungsstoffe sind so kurz, dass die Verwendung von 2K-Anlagen erforderlich ist.

Daneben kommen im Bau- und Korrosionsschutzbereich auch lösemittelfreie 1K-PUR-Systeme zur Anwendung. Hierbei handelt es sich um feuchtigkeitshärtende aromatische oder aliphatische, NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere, z. B. vom Typ „Desmodur E“. Allerdings sind damit wegen der Schaumbildungstendenz (CO₂-Entwicklung) nur relativ dünn-schichtige Filme erzielbar.

Andere lösemittelfreie 1K-PUR-Formulierungen basieren auf blockierten NCO-Prepolymeren und enthalten gegebenenfalls Weichmacher. Sie werden als Einbrennsysteme z. B. im Fahrzeugbau für Nahtabdichtungen eingesetzt.

Die Aushärtung der Lackfilme verläuft in einem breiten Temperaturbereich. Er beginnt bei feuchtigkeitshärtenden PUR-Beschichtungen bei Raumtemperatur und erstreckt sich bei blockierten Polyisocyanaten bis zu Einbrenntemperaturen von 500 °C, z. B. bei der Drahtlackierung.

2K-PUR-Systeme trocknen auch ohne Wärmeeinwirkung dank ihrer reaktiven NCO-Gruppen relativ schnell, werden jedoch häufig auch forciert (bis 80 °C) oder unter Einbrennbedingungen (>120 °C) getrocknet. Bei höheren Temperaturen ergeben sich kürzere Aushärtungszeiten, d.h. in der Produktion auch schnellere Taktfolgen und somit eine höhere Wirtschaftlichkeit (Anlagennutzung). Diesen Möglichkeiten sind jedoch Grenzen gesetzt, da in der Regel bei Temperaturen über 200 °C und bei Einbrennzeiten von mehr als dreißig Minuten thermische Abbaureaktionen im Polymer einsetzen.

Qualitätsmerkmale

Sowohl bei lösemittelhaltigen als auch bei -freien 2K-PUR-Lacken ist die erzielbare Lackfilmqualität weitgehend unabhängig von der Trocknungstemperatur. So

erreicht man in entsprechenden Aushärtungszeiten auch bei niedrigeren Temperaturen eine Vernetzung, die derjenigen unter Einbrennbedingungen entspricht. Dieser Umstand war maßgebend für den Technologiewandel bei der Flugzeuglackierung oder auch bei der Reparaturlackierung in der Pkw-Werkstatt – Bereichen also, bei denen keine Einbrenntrocknung möglich ist. Auch bei der Verwendung von Kunststoffen im Automobilssektor liefern 2K-PUR-Lacke einen wichtigen Beitrag. Sie haben sich mehr und mehr z.B. bei Anbauteilen wie Stoßfängern u.a. aus stilistischen Gründen durchgesetzt (Farbtonübereinstimmung zur Karosserie). Sie gewähren zudem einen Langzeitschutz und verhindern ein Verspröden der Kunststoffoberfläche durch Verwitterung.

Die Aushärtebedingungen von 2K-PUR-Lacken können je nach Anforderung durch Katalysatoren beeinflusst werden. In Betracht kommen dafür besonders Metallsalze, z.B. Zinn- oder Zinksalze, sowie tertiäre Amine (Chemische Trocknung). Über die Verwendung von Katalysatoren bei der Polyurethanvernetzung gibt es umfangreiche Literaturübersichten^[8–11].

4.3 Wässrige Systeme

Nach Applikation der auf Dispersionen basierenden Lacksysteme verlassen das Wasser und die anderen flüchtigen Bestandteile den Lackfilm. Für den eigentlichen Mechanismus der Filmbildung diskutiert man eine Reihe unterschiedlicher Modellvorstellungen^[12]. Unbestritten ist jedoch, dass eine gute Filmbildung nur dann eintritt, wenn ein Polymerkettenaustausch zwischen benachbarten Partikeln stattfindet, sobald diese miteinander in Kontakt kommen (s. Abbildung 4.2). Die Filmbildung wird daher entscheidend beeinflusst durch die Polymerstruktur, den Glasübergangspunkt der Weichsegmentphase, die Art und Menge optional vorhandener Koaleszenz- bzw. Lösemittel, die Applikationsbedingungen und schließlich die Filmdicke^[13].

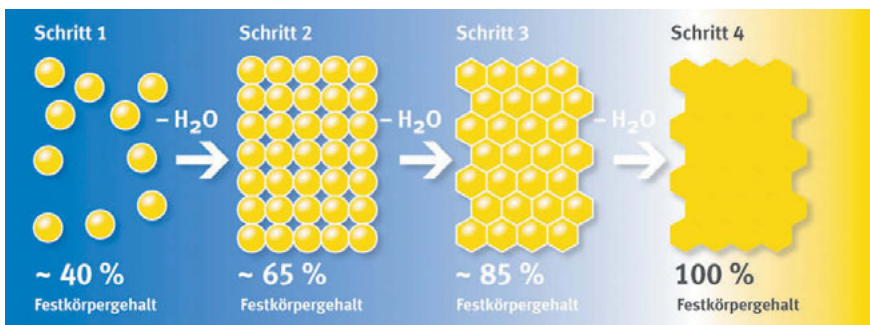


Abbildung 4.2: Filmbildung einer Polyurethan-Dispersion

Die Verwendung hochmolekularer, physikalisch trocknender Polyurethandispersi-
onen als Bindemittel reicht – trotz ihrer bereits guten Eigenschaften – in einigen
Anwendungsbereichen nicht aus, um bei den Beschichtungen allen Anforderungen
hinsichtlich Beständigkeit und mechanischen Eigenschaften zu genügen. Erst durch
eine auf dem Substrat stattfindende Nachvernetzung der Dispersion lassen sich
diese Anforderungen erfüllen.

Grundsätzlich kann bei derartigen Reaktivbeschichtungen zwischen ein- und zwei-
komponentigen (1K- und 2K-) Systemen unterschieden werden.

Wässrige 1K-Polyurethansysteme

Je nach Einsatzgebiet können wässrige 1K-Polyurethanlacke maßgeschneidert im
Hinblick auf Vernetzung und Aushärtung sowie Beschichtungseigenschaften for-
muliert werden.

Zu den wichtigsten Polyurethan-Dispersionen für wässrige 1K-Lacke gehören:

- *PUR-Dispersionen zur Vernetzung mit blockierten Isocyanatgruppen für Einbrennlacke*
Es handelt sich hierbei um OH- bzw. NH-funktionelle Dispersionen in Kombi-
nation mit thermisch reversibel blockierte Isocyanatgruppen enthaltenden Roh-
stoffen. Die hierbei in Betracht kommenden blockierten Polyisocyanate können
beispielsweise unmodifiziert, d.h. in ihrer hydrophoben Form verwendet werden,
wobei die Harzdispersion (OH- bzw. NH-terminiert) eine co-dispergierende Funk-
tion haben muss. Hydrophil modifizierte blockierte Polyisocyanate bilden dage-
gen selbst stabile Dispersionen, sie werden der Harzdispersion zugemischt^[14,15].
Die blockierte Isocyanatfunktion kann aber auch direkt an das OH- bzw. NH-
terminierte Polymergerüst gebunden sein. Solche Systeme sind als selbstver-
netzende Dispersionen bekannt^[16].
- *PUR-Dispersionen zur Melamin- bzw. Epoxidvernetzung*
COOH- bzw. OH-funktionelle PUR-Dispersionen in Kombination mit Poly-
epoxiden oder Alkoxymethylmelaminen (Melaminvernetzung)^[17–19].
- *Strahlenhärtende PUR-Dispersionen*
Durch Modifizierung mit Hydroxyalkylacrylaten oder Allylalkoholen werden
PUR-Dispersionen zugänglich, deren Beschichtungen mit hochenergetischer
Strahlung innerhalb weniger Sekunden vernetzen^[20].
- *Oxidativ trocknende PUR-Dispersionen*
Bei den über ungesättigte Polyesterseinheiten modifizierten PUR-Dispersionen
handelt es sich um Produkte, die mit Luftsauerstoff trocknen. Es handelt sich in
der Regel um fettsäuremodifizierte PUR-Dispersionen, bei denen die Vernetzung
oft durch Sikkativierung (z.B. über Kobaltsalze) beschleunigt wird^[21].