

Ohne Lösemittel gegen Rost

Korrosionsschutz auf Basis wässriger Lack-Technologien

Willem Jan Soer, Jurgen Scheerder und Helen Ruiter

Lange ging man davon aus, dass wasserbasierte Lacke nicht für Korrosionsschutz-Anwendungen in Frage kommen. Dieses Vorurteil kann nun zu den Akten gelegt werden.

In den letzten Jahrzehnten hat in der Lack-Technologie eine starke Verschiebung von lösungsmittelhaltigen zu wasserbasierten Systemen stattgefunden, die zum Teil durch die Gesetzgebung hervorgerufen wurde. Aus vielen Anwendungsgebieten sind die auf Lösungsmitteln basierenden Lacke bereits verschwunden. Für Korrosionsschutzanwendungen steht dieser Schritt noch bevor. Derzeit lautet allerdings die vorherrschende Meinung, dass lösemittelbasierte Systeme sich nie durch wasserbasierte, korrosionsbeständige Primer ersetzen lassen werden.

Dies trifft nicht zu. Wie hier gezeigt werden soll, ist die höchste Korrosionsschutzklassifikation für eine breite Palette an wasserbasierenden Lacken bereits in Reichweite.

Die Korrosionsklassen

Korrosion ist eine elektrochemische Reaktion, die zu Degeneration und völliger Zerstörung von Metallgegenständen führen kann. Die jährlichen Kosten, die dieser Prozess nach sich zieht, werden weltweit auf rund 1,68 Trillionen EUR geschätzt, was ca. 3 bis 4 % des Bruttoinlandsproduktes der industrialisierten Länder entspricht [1].

Das Rosten von Stahl ist eingehend untersucht, der Korrosionsmechanismus inzwischen gut verstanden [2]. Wie schnell und stark eine Korrosion fortschreitet, hängt entscheidend von den Umgebungsbedingungen ab. Danach richtet sich auch,

welche Art von Korrosionsschutzbeschichtung aufgetragen werden sollte. Gemäß DIN EN ISO 12944-2 werden die Umgebungsbedingungen in fünf Kategorien unterteilt, die vom Innenraumgebrauch (C1) bis hin zu Hochleistungs- und Marineanwendungen (C5) reichen (Tab. 1).

Diese Klassifizierung gilt auch für die entsprechenden Beschichtungen. So ist für eine Anwendung im Außenbereich im Allgemeinen eine Beschichtung der Kategorie 3 ausreichend, während für schwere industrielle Anforderungen oder Anwendungen in einem marinen Klima Lacke der Kategorie 5 erforderlich sind.

Um die Eigenschaften einer Korrosionsschutzschicht zu ermitteln, ist der Salzsprühtest eine sicher nicht perfekte, jedoch allgemein angewandte Testmethode. Hierbei wird die Oberfläche einer beschichteten Metallplatte meist durch einen Kratzer beschädigt, um das unterliegende Metall freizulegen. Die beschädigte Stelle wird dann ununterbrochen einer wässrigen NaCl-Lösung bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt. In unterschiedlichen Zeitabständen werden die beschichteten Metallplatten und vor allem die beschädigten Bereiche beurteilt.

Ein gutes Widerstandsvermögen gegen NaCl ist natürlich wichtig. Es ist aber auch bekannt, dass Feuchtigkeit eine wichtige Rolle beim Abbau der Beschichtung spielt,

hauptsächlich wegen der Entstehung von Blasen im Film. Je nachdem, wie schnell sich Blasen bilden und wie lange die Beschichtung dem Einfluss der Salzbelastung widersteht, erfolgt eine Einteilung in die verschiedenen C-Kategorien (Tab. 2). Lacke der C1-Kategorie brauchen keinen der Tests zu absolvieren. C2-Lacke müssen Feuchtigkeit mindestens 48 Stunden widerstehen. Von C5-Beschichtungen wird erwartet, dass sie im Salzsprühtest 720 Stunden und im Feuchtigkeitstest 480 Stunden aushalten.

Fünf wässrige Lacke, die auf unterschiedlicher Chemie basieren, wurden dem Salzsprüh- und Feuchtigkeitstests unterzogen und den entsprechenden C-Kategorien zugeordnet.

Schutz für Metalle

Im Allgemeinen sollte eine gute Korrosionsschutzschicht folgende Eigenschaften mitbringen:

Sie sollte eine hohe Nass- und Trockenadhäsion zu Metallen ermöglichen, um für einen guten Widerstand in einem korrosiven Milieu zu sorgen. Die nasse Adhäsion kann durch die Einführung von Funktionalitäten, wie carboxylhaltigen Säuren oder Epoxy-Klebern, verbessert werden.

Die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung müssen notwendigerweise

► Tab. 1: Korrosionskategorien nach ISO 12944-2 [3]

Korrosionskategorie	Bloßstellungskonditionen	Beispiel
C1	sehr niedrig	Innen in trockenen Räumen (RH < 60 %)
C2	niedrig	Innen in nicht geheizten und gelüfteten Räumen
C3	mittel	Innen mit hoher Feuchtigkeit und Verunreinigungen (Produktionsbereiche) Ländliche Gebiete weit entfernt von Industriegebieten
C4	schwer	Städtische oder industrielle Gebiete
C5-I	sehr schwer (industr.)	Industriegebiete mit relativ hoher Feuchtigkeit
C5-M	sehr schwer (marin)	Küsten und seewärts gelegene Bereiche

* Korrespondierender Autor.
Kontakt:
Dr. Willem Jan Soer
DSM Coating Resins B.V.
T +31 416 689838
Willem-Jan.Soer@dsm.com

optimiert werden, um nicht nur die Adhäsion, sondern auch die Interaktion in den Zwischenflächen zu erhöhen. Auch der interne Stress einer Beschichtung beeinflusst seine Adhäsion [4-7]. Der interne Stress ist die Summe von verschiedenen Einflüssen, z.B. Aufschwellen durch Wasser, Beschädigung oder Ausdehnen durch Aufheizen. Um diesen unterschiedlichen Stressfaktoren zu widerstehen, muss die Beschichtung ein gewisses Maß an Flexibilität aufweisen. Dies kann erreicht werden, indem man Polymere mit einem hohem Molekulargewicht und einer verhältnismäßig niedrigen Glasübergangstemperatur verwendet.

Eine gute Barriere gegen Wasser und Ionen ist erforderlich, um zu verhindern, dass diese die Grenzfläche zwischen Metall und Beschichtung erreichen und an den Korrosionsreaktionen teilnehmen können. Zudem sollte auch der Transport der möglichen korrosiven Produkte von der Grenzfläche weg vermieden werden. Gute Barriereigenschaften setzen eine ausgezeichnete Filmformung und eine fehlerfreie Beschichtung voraus.

Das ausgewählte Polymer sollte so hydrophob wie möglich und die Menge der wasserlöslichen Materialien (Tenside, Metallionen etc.) sehr begrenzt sein [8], da diese die Barriereigenschaften verringern können, nachdem die Beschichtung mit Wasser in Berührung gekommen ist. Sind diese Stoffe nicht richtig in der Polymer-Matrix eingebaut, können sie extrahiert werden, wenn der Film durch Wasser aufquillt. Dabei können Pfade für das Wasser in Form von Sprüngen, Defekten oder Lücken geformt werden. Außerdem beschleunigt die erhöhte Wasseraufnahme die Entstehung von Blasen durch eine kathodische Delaminierung.

Geeignete wasserbasierte Kandidaten

Da Wasser einer der Schlüsselp Parameter im Korrosionsprozess ist, dachte man anfangs, dass es nicht sinnvoll sei, eine Korro-

sionsschutzschicht auf einer wasserbasierten Formulierung zu entwickeln. Dennoch können wir eine breite Palette an wasserbasierten Produkten anbieten, die bei geeigneter Wahl der Polymerkompositionen und Reaktionsmittel eine Korrosionsschutzschicht selbst der Kategorie 5 ermöglicht.

Eine der am weitesten verbreiteten wasserbasierten Systeme sind Acrylatcopolymerere. Diese Polymerklasse umfasst eine breite Palette verschiedener Monomere, sodass ein sehr breites Spektrum an verschiedenen Produkteigenschaften, wie Glasübergangstemperatur, Molekulargewicht, Polymerpolarität oder Funktionalität, zugänglich ist. Außerdem sind Acrylatcopolymerere gut wetterbeständig, vergilben nicht und sind verhältnismäßig preiswert.

Alkydharze sind für ihre sehr gute Filmformung bekannt, was nicht nur für einen hohen Glanz, sondern auch für gute Barriereigenschaften und damit eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit sorgt [9]. Außerdem lassen sich Alkyde relativ einfach formulieren und zeigen eine gute Kompatibilität mit einer breiten Auswahl an Polymer-Systemen. Auf Alkydharzen basierende Lacke sind jedoch weniger hydrolysebeständig und vergilben mit der Zeit. Vor allem bei der Anwendung im Außenbereich verlieren sie ihre mechanischen Eigenschaften, wobei noch vorhandene Doppelbindungen weiter reagieren können. Das führt dazu, dass die Beschichtung spröde wird und Defekte entstehen können.

TURN-KEY SOLUTIONS FOR THE COATINGS INDUSTRY

project designs
machinery and equipment
turn-key installations
profarb

PROFARB Service und Produkte sind ISO 9001:2000 zertifiziert.

Alle PROFARB Anlagen und Maschinen selbstverständlich auch Ex-geschützt (bis Zone 0) gem. ATEX.

profarb

Niederlassung Deutschland

Beethovenallee 18

D-53173 Bonn

Tel.: +49 (0)228 32 97 959

Fax: +49 (0)228 32 97 957

Email: info@profarb.de

Internet: www.profarb.de



PROFARB Niederlassung für Deutschland, Österreich und die Schweiz.

► Ergebnisse auf einen Blick

- Fünf wasserbasierte Polymere wurden ausgewählt und auf ihre Korrosionseigenschaften hin untersucht.
- Der Salzsprühtest ergab, dass alle Harze eine gute Korrosionsschutzkategorie erzielten.
- Die Systeme zeigten auch einen hohen Widerstand gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen.
- Es ist möglich, die auf Lösungsmittel basierenden Technologien durch wasserbasierende Alternativen zu ersetzen.

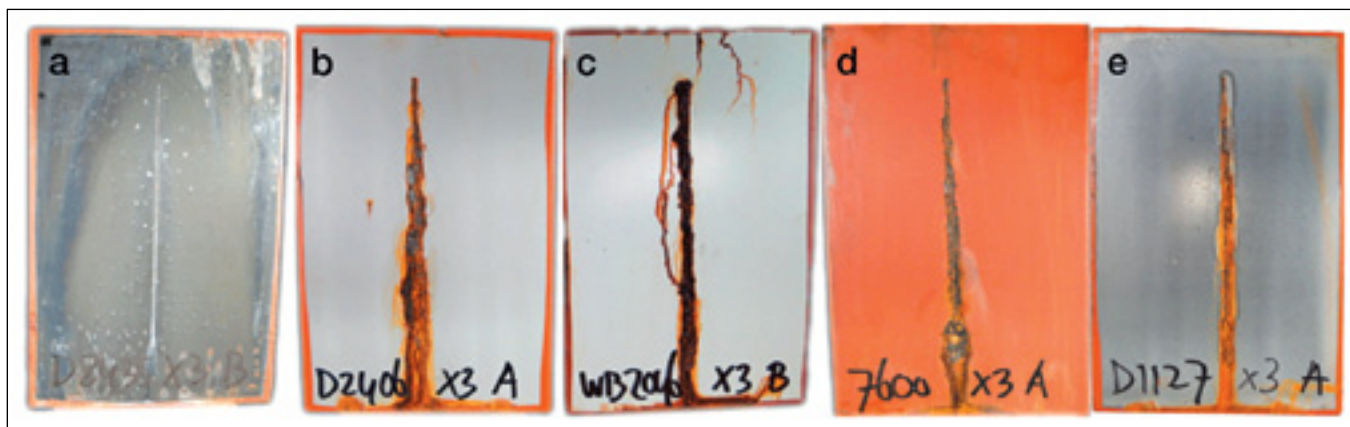


Abb. 1: Beschichtete, kaltgewalzte Stahlpaneele nach der Salzsprühbewitterung, beschichtet mit VCAD (a), PUD-E (b), SAD-E (c), ALK (d) nach 1.000 Std. und SAD (e) nach 720 h Salzsprühbewitterung

Eine andere Kategorie sind Copolymere, die eine Vinylidenchlorverbindung enthalten, welche extrem gute Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf haben und dadurch einen sehr guten Korrosionsschutz bieten [10].

Fünf Testsysteme untersucht

Fünf dieser Systeme wurden ausgewählt und auf ihre Korrosionsschutzeigenschaften hin untersucht (Tab. 3):

„NeoCryl XK-85“ ist eine Styrolacrylatdispersion (SAD). Das hydrophobe Rückgrat des Polymers liefert gute Barriereigenschaften, während seine optimierten Polymerketten-Struktur eine ausgezeichnete Filmformung ergibt. Wie beschrieben, ist die Filmformung wasserbasierter Lacke von großer Wichtigkeit, da eine unvollständige Filmformung zu Defekten führen kann. Fehlerfreie Filme haben eine

erheblich höhere Barriereigenschaft, was letztendlich auch bessere Korrosionsschutzeigenschaften ergibt. Richtig formuliert können beide Eigenschaften eine ausgezeichnete Korrosionsschutzschicht erzielen.

„NeoCryl A-6109“ (SAD-E) ist eine Weiterentwicklung auf diesem Gebiet. Wie bereits erwähnt, ist eine gute Trocken- und Nassadhäsion vorteilhaft, wenn man gute Korrosionsschutzeigenschaften erreichen will. Durch die Anwesenheit eines Epoxids wird bei diesem Produkt die Adhäsion zu verschiedenen Sorten von Metallen weiter verbessert.

„Haloflex 202“ ist ein Acrylatcopolymer, das eine Vinylidenchlorverbindung enthält (VCAD) und mit ausgezeichneten Barriereigenschaften gegen Wasser und Sauerstoff aufwarten kann [10]. Diese werden durch einen speziellen Aufbau des Polymerrückgrates in Kombination mit

einer optimalen Filmformung erzielt. Die Formulierung liefert denn auch ein hervorragendes Ergebnis in den Salzsprühtests.

„Uradil AZ-760“ ist eine Alkydemulsion (ALK) mit einer mittleren Öllänge, die wegen des hydrophoben Charakters des Harzes einen ausgezeichneten Widerstand gegen Feuchtigkeit aufweisen kann. Dieser hydrophobe Charakter, in Verbindung mit einer extrem guten Filmformung, führt zu Beschichtungen mit einer sehr guten Korrosionsbeständigkeit.

„NeoPac EP57 40W“ ist eine Epoxy-modifizierte, aromatische Polyurethandispersion (PUD-E). Die Epoxy-Funktionalität stellt eine gute Adhäsion zum Metall sicher, während das modifizierte Polyurethanrückgrat schnelles Trocknen und gute Filmformungseigenschaften kombiniert. Außerdem zeigt dieses Polymer sehr gute mechanische Eigenschaften. Die chemische Komposition des Harzes erlaubt auch eine hohe mechanische Druckbelastung des beschichteten Substrats.

► Tab. 2: Salzsprüh- und Feuchtigkeitsbeständigkeit per Korrosionskategorie

Korrosionskategorie	Salzsprüh ISO 7253	Feuchtigkeit ISO 6270
C1		
C2		Medium 48 Std.
C3	Medium 240 Std.	Medium 120 Std.
C4	Medium 480 Std.	Medium 240 Std.
C5-I	Medium 720 Std.	Medium 480 Std.
C5-M	Medium 720 Std.	Medium 480 Std.

Die Witterungstests

Die fünf vorgestellten Harze wurden auf ihre Salzsprüh- und Feuchtigkeitsbeständigkeit getestet (Abb. 1). Es wurden dazu Beschichtungen mit unterschiedlichen Filmdicken ausgebracht und die Korrosionsbeständigkeit als Funktion der Filmdicke studiert (Abb. 2). Der Salzsprüh-Test ergab, dass alle Harze eine gute Korrosionsschutzkategorie erzielen, eine entspre-

► Tab. 3: Überblick über die verschiedenen wasserverdünnbaren Polymersysteme

Produkt	Technologie	Abkürzung	pH	Viskosität (mPa.s.)	Feststoff (%)	MFFT (°C)
„NeoCryl XK-85“	Acryldispersion	SAD	9,2	150	40	19
„NeoCryl A-6109“	Acryl + Epoxy	SAD-E	9,7	<100	33	<10
„Haloflex 202“	Vinyl(idene)chlorid	VCAS	1,5	50	60	12
„Uradil AZ-760“	Alkydemulsion	ALK	7-9	100-1000	53	5
„NeoPac EP57 40W“	Epoxy-modifiziert PUD	PUD-E	7-8,5	30-450	40	<5

chende Filmdicke der Beschichtung vorausgesetzt.

Wie Abb. 2 zeigt, lassen sich Metallsubstrate durch wasserbasierte Lacke bereits bei einer Filmdicke von weniger als 70 µm gut gegen Korrosion schützen. Die meisten der getesteten Harze übertreffen die Anforderungen der C5-Klassifizierung (Salzsprühbeständigkeit von 720 Stunden) selbst bei einer Filmdicke von weniger als 100 µm. Zwar benötigt das Styrolacrylatpolymer eine dickere Beschichtungsstärke, doch liefert dieses Produkt eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit, vor allem bei sehr harschen Umgebungsbedingungen. Außerdem erzielt die Styrolacrylatdispersion die gute Korrosionsbeständigkeit nicht nur in Klarlack-Anwendungen (Abb. 1e), sondern auch in weiß pigmentierten Formulierungen.

Es ist klar zu sehen, dass die Eigenschaft einer auf „XK-62“ (eine SAD) basierenden Korrosionsschutzschicht, durch die hier vorgestellten unterschiedlichen Polymersysteme deutlich übertroffen werden kann. Diese SAD wird seit langem und sehr erfolgreich im Markt für diesen Zweck verwendet.

Außer einer guten Salzsprühbeständigkeit zeigen die fünf getesteten Polymersys-

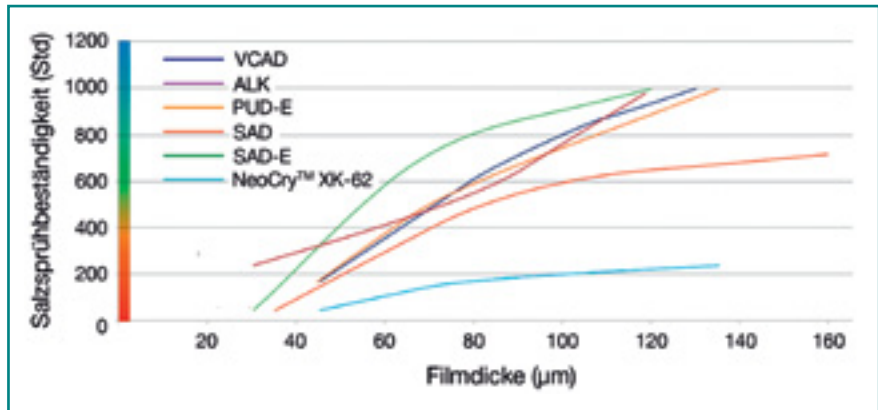


Abb. 2: Salzsprühbeständigkeit als Funktion der Filmdicke für fünf unterschiedliche Polymersysteme, verglichen mit „XK-62“, einem etablierten Primer für Korrosionsschutzschichten

teme auch einen hohen Widerstand gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen (Abb. 3). Die Abbildung verdeutlicht, dass die Leistung wasserbasierter Lacke gegenüber häufig als Primer verwendeten preiswerten Styrol-Acrylatcopolymeren Harzen verbessert werden kann.

Obleich die ALK und das VCAD eine etwas schlechtere Feuchtigkeitsbeständigkeit im Vergleich zu den anderen drei Produkten haben, können sie doch als C5 qualifiziert werden. Die Resultate, die in

den unterschiedlichen Tests erreicht wurden, zeigen nicht nur, dass die Nassadhäsion und die Barriereigenschaften dieser Polymersysteme sehr gut sind, sondern auch, dass die Wasserempfindlichkeit der Beschichtungen niedrig ist, was zu einer sehr guten Korrosionsbeständigkeit führt.

Vorurteile widerlegt

Die Resultate der Salzsprüh- und Feuchtigkeitsbeständigkeit zeigen an, dass Korro-



Automotive Circle International

PLUS!

- Tutorial
- Guided Tour
- IPA-Führung



Karosserielackierung intensiv 2012

Basislacke als Alleskönner moderner Lackaufbauten in der Automobilindustrie

14. – 15. März 2012 | Stuttgart

www.automotive-circle.com

In Zusammenarbeit mit

FPI FORSCHUNGSGESELLSCHAFT FÜR PIGMENTE UND LACKE E.V.

Medien-Partner



Vincenz Network | Automotive Circle International
T +49 511 9910-378 | F +49 511 9910-379 | info@automotive-circle.com



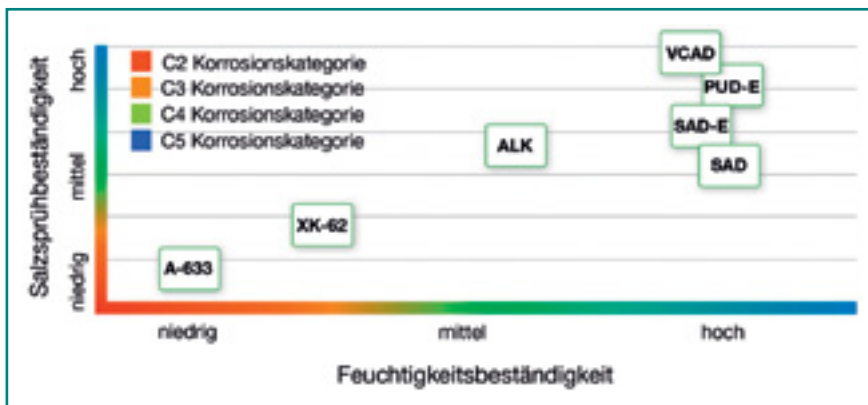


Abb. 3: Salzsprüh- und Feuchtigkeitsbeständigkeit der getesteten Harzsysteme, verglichen mit zwei häufig benutzten Styrolacrylat-Dispersionen

sionsschutzschichten selbst für ein harsches Umgebungsklima auf Grundlage wasserbasierter Polymersysteme machbar sind.

Dies ist bemerkenswert, da die Eigenschaften der wässrigen Lacke weniger ideal erscheinen. Im Gegensatz zu den lösemittelbasierten Systemen sind die Polymerteilchen im Wasser dispergiert, was ein heterogenes System zur Folge hat. Die Filmformung muss daher sehr genau kontrolliert werden. Dies kann durch Optimierung der Polymerarchitektur und der physikalischen Eigenschaften der Polymere erreicht werden. Bei geeigneter Glasübergangstemperatur wird aus der anfänglich

heterogenen Emulsionen beim Trockenvorgang ein homogener Film, sogar bei Zimmertemperatur.

Neben einer optimalen Polymerstruktur ist auch die Wahl der optimalen Formulierungsparameter, wie z.B. die Wahl des Lösungs- oder des Koaleszenzmittels, für eine optimale Filmformung von großer Wichtigkeit.

Abgesehen von einer unvollständigen Filmformung kann auch das Vorhandensein von Salzen oder Tensiden sehr verhängnisvoll für die Korrosionsbeständigkeit sein. Beide Komponenten sind in den getesteten Polymersystemen vorhanden

– allerdings in optimierter Form. Nur so ließ sich die sehr gute Korrosionsbeständigkeit erreichen. Typ und Menge des Tensids und des Initiators (eine der Quellen für Salze) spielen also eine entscheidende Rolle. Diese Tatsache wurde bereits zuvor demonstriert [10].

Wasserlösliche Anteile in einem Lacksystem müssen nicht zwangsläufig kontraproduktiv sein, sondern können helfen, die gesamte Korrosionsbeständigkeit zu verbessern – den geeigneten Typ und die richtige Menge vorausgesetzt.

Fazit

Es wurden fünf auf unterschiedlicher Chemie basierende, wasserbasierte Polymersysteme vorgestellt, die alle die höchste Kategorie des Korrosionsschutzes erreichen können. Wegen der unterschiedlichen Chemie kann diese Reihe an Harzen als geeigneter Ausgangspunkt für die Produktion korrosionsbeständiger Beschichtungen in vielen Anwendungen dienen. Es ist also möglich, die traditionelle, auf Lösungsmittel basierende Technologie durch wasserbasierende Alternativen zu ersetzen, um korrosionsbeständige Beschichtungen zu erhalten.

22

Literatur

- [1] Data by The World Corrosion Organization, 2010
- [2] Sørensen, P.A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinel, C.E.: J. Coat. Technol. Res. 6 (2), S. 135-176, 2009
- [3] ISO 12944, International Standards Organization, Geneva, 1988.
- [4] Perera, D. Y.; Vanden Eynde, D.: Journal of Coatings Technology 59 (748), 1987, S. 55-63
- [5] Piens, M.; De Deurwaerder, H.: Progress in Organic Coatings 43 (1-3), 2001, S. 18-24
- [6] Croll, S.G.: Journal of Coatings Technology, 52 (665), 1980, S. 35-43
- [7] Perera, D. Y.; Oosterbroek, M.: Journal of Coatings Technology 66 (833), 1994, S. 83-88
- [8] Elizalde, O.; Amthor, S.; Moore, C.: JCT CoatingsTech, Sept 2010
- [9] Hofland, A.: Progress in Organic Coatings (2011), in press
- [10] a) Padget, J.C.; Moreland, P.J.: Journal of Coatings Technology 55 (698), 1983, S. 39-51.
b) Satguru, R.; Padget, J.C.; Moreland, P.J.: ACS Symposium Series 1996, Nr. 648, S. 349-358



• Dr. Willem Jan Soer

studierte Chemietechnik an der Technischen Universität Twente in Enschede (Niederlande). Seine Doktorarbeit fertigte er an der Technischen Universität in Eindhoven (Niederlande) an. Seit 2008 arbeitet er in der F&E-Abteilung der DSM Coating Resins mit Schwerpunkt auf der Entwicklung von 1K und 2K wasserbasierten Acrylharzen für Metallbeschichtungen.



• Helen Ruiter

Nach Tätigkeiten in verschiedenen Applikationslaboren der DSM und von Mitbewerbern arbeitet sie seit fünf Jahren im Applikationslabor des Metallbereiches der DSM Coating Resins in Zwolle (Niederlande). Ihr Spezialgebiet ist der wässrige 1-K-Lackbereich.



• Dr. Jurgen Scheerder

erlangte sein Diplom in Chemietechnik 1991 in den Niederlanden an der Technischen Universität in Twente. Im Anschluss an die Promotion 1995 wechselte er an die Universität von Coventry (UK). 1997 kehrte er in die Niederlande zurück, um an der Agrar-Universität von Wageningen an Flüssigkristall-Polymeren zu arbeiten. Seit 1998 ist er bei der DSM auf dem Gebiet der Acrylat-Dispersionen tätig. Ein Fokus liegt dabei auf der Haftung von Farben und Lackbeschichtungen.

Und nun sind Sie gefragt:
Bewerten Sie diesen Beitrag für den
FARBE UND LACK Preis 2012
www.farbeundlack.de/bewertung



Universell + Effektiv

Die Verwendung von modernen „Wide Spectrum Anticorrosives“ (HEUCOPHOS® ZCP^{PLUS} & HEUCOPHOS® ZAM^{PLUS}) ermöglicht den Einsatz in einem breiten Anwendungsspektrum ohne auf exzellentes Korrosionsschutzverhalten zu verzichten.

Durch die Nutzung von Synergien zwischen WSA Pigmenten und speziell entwickelten organischen Inhibitoren, wie HEUCORIN® RZ oder HEUCORIN® FR, werden ausgezeichnete Ergebnisse erzielt, die höchste Ansprüche an wasserbasierende Korrosionsschutzlacke erfüllen.

HEUBACH - Ihr bewährter und zuverlässiger Partner für Korrosionsschutz!

Heubach GmbH
Tel.: +49 5326 52-0
Fax: +49 5326 52-213
E-Mail: sales@heubachcolor.de
Internet: www.heubachcolor.de

heubach

COMPETENCE IN COLOR