



Quelle: OlegDoroshin - stock.adobe.com

Verbesserte Oberflächeneigenschaften von Can Coatings



PTFE-FREIE WACHSADDITIVE // POLYTETRAFLUORETHYLEN (PTFE) WIRD IN ZAHLREICHEN LACKEN VERWENDET, UM OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN WIE ABRIEBFESTIGKEIT UND GleITREIBUNG ZU VERBESSERN. AUFGRUND DER ZUNEHMENDEN REGULATORISCHEN KONTROLLE VON PERFLUORIERTEN VERBINDUNGEN IST ES JEDOCH NOTWENDIG, ALTERNATIVEN ZU PTFE ZU FINDEN. IN DIESER STUDIE WIRD DAHER DIE PERFORMANCE VERSCHIEDENER PTFE-FREIER WACHSADDITIVE MIT PTFE-HALTIGEN ADDITIVEN IN ZWEI CAN COATING FORMULIERUNGEN VERGlichen.

Katja Kustermann, Münzing Chemie

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist ein Additiv, das häufig in Beschichtungsformulierungen verwendet wird. Es bietet hervorragende Abriebfestigkeit, Kratzfestigkeit und reduziert den Reibungskoeffizienten (COF) der Oberfläche. Diese Eigenschaften sind besonders wichtig bei Beschichtungen für Lebensmittel- und Getränkedosen. Während der Produktion und des Transports kann es zu erheblicher Reibung zwischen den sich bewegenden Dosen kommen. Um Beschädigungen der Beschichtung zu verhindern, ist es daher unerlässlich, einen niedrigen Reibungskoeffizienten mit hervorragender Abriebfestigkeit zu kombinieren. Die geringe Trockenschichtdicke der aufgetragenen Beschichtungen verstärkt zusätzlich die Notwendigkeit für mechanisch hochbeständige Filme, die die Dosen schützen. Historisch gesehen war PTFE in feiner Pulverform eine der bevorzugten Optionen, um diese grundlegenden Eigenschaften in Can Coatings zu erhalten. Darüber hinaus ist PTFE für seinen hohen Schmelzpunkt und seine chemische Beständigkeit bekannt. Im Gegensatz zu typischen Wachsadditiven schmilzt es nicht während des Aushärtungsprozesses von Can Coatings, der bei erhöhten Temperaturen stattfindet. Folglich bleibt die Partikelform erhalten, was maßgeblich zur hohen Abriebfestigkeit beiträgt, die PTFE diesen Beschichtungssystemen verleiht.

PFAS-Regulierung

Polytetrafluorethylen (PTFE) gehört zur Familie der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). PFAS zeichnen sich durch Kohlenstoff-Fluor-Bindungen aus, die zu den stärksten Bindungen in der organischen Chemie gehören. Daher sind diese Substanzen schwer abbaubar und reichern sich in der Umwelt und im Wasser an. Bestimmte PFAS sind auch dafür bekannt, sich in Menschen, Tieren und Pflanzen anzureichern und dort eine toxische Wirkung zu haben. Aufgrund der Umweltpersistenz von PFAS werden Menschen und andere Spezies diesen Stoffen zunehmend ausgesetzt sein, sofern die Verwendung nicht eingeschränkt und reduziert wird [1].

In den letzten Jahren wurde deshalb die Verwendung bestimmter per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen in der EU und anderen Ländern reguliert. In der EU ist PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) seit 2009 gemäß der Verordnung über persistente organische Schadstoffe (POP) eingeschränkt [2]. Pentadecafluorooctansäure (PFOA) wurde 2020 in die POP-Verordnung aufgenommen [3]. Auch wenn die Verwendung von PTFE noch nicht reguliert ist, wurde im Januar 2023 ein neuer Beschränkungsvorschlag bei der ECHA eingereicht, der die Verwendung von etwa 10.000 polyfluorier-

Tab. 1 // Rezeptur Weißlack.

Rohstoff	Beschreibung	Anteil in %
„Duroftal PE 6160/50MPAC“	Polyester-Bindemittel	41,3
„Cymel NF 2000A“	Melamin-basierter Vernetzer	6,0
„Kronos 2300“	Titandioxid	25,0
„Aerosil 200“	Silica	0,5
Methoxypropylacetat	Lösemittel	18,2
„Dowanol PM“	Lösemittel	9,0

Tab. 2 // Rezeptur Klarlack.

Rohstoff	Beschreibung	Anteil in %
„Duroftal VPE 6104/60MPAC“	Polyester-Bindemittel	56,6
„Phenodur PR 612/80B LF“	Phenolharz	13,3
Phosphorsäure (85 %)	Katalysator	0,1
„Edaplan LA 402“	Netzmittel	1,2
Methoxypropylacetat	Lösemittel	21,5
„Dowanol PM“	Lösemittel	7,3

ten Alkylsubstanzen, darunter auch PTFE, einschränken soll [4]. Dies unterstreicht die dringende Notwendigkeit, Alternativen zu PTFE zu identifizieren, bevor dessen Verwendung in Lacken vollständig verboten wird.

Bestehende Vorschriften für Substanzen wie PFOA beeinflussen bereits die Verwendung von PTFE in Beschichtungsformulierungen. Für eine gute Einbindung in die Beschichtung muss PTFE als feines Pulver mit einer engen Partikelgrößenverteilung vorliegen. Solches PTFE in feiner Pulverform kann durch strahlungsiinduzierte Zersetzung erzeugt werden. Dieser Prozess erzeugt jedoch Pentadecafluorooctansäure (PFOA) als Nebenprodukt, das dann im PTFE Pulver vorhanden ist [5]. Daher müssen Formulierer bei der Verwendung von PTFE in ihren Beschichtungen bereits jetzt vorsichtig sein. Angesichts der laufenden Diskussionen über PFAS und PTFE wird es zunehmend wichtig, alternative Lackformulierungen ohne PTFE zu erforschen, die die gleiche Performance wie PTFE-haltige Beschichtungen erreichen können.

Wachsadditive

In Lacken und Farben werden Wachsadditive oftmals mit PTFE kombiniert, um sowohl niedrige Reibungskoeffizienten (COF) als auch eine hohe Abriebfestigkeit zu erreichen. Der Begriff „Wachs“ umfasst dabei Materialien mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die spezifische Eigenschaften aufweisen. Je nach Art des Wachses können deshalb verschiedene Beschichtungseigenschaften modifiziert werden. Beispielsweise wird Carnaubawachs, ein natürliches Wachs, das von den Blättern der Carnaubapalme gewonnen wird, häufig verwendet, um den Reibungskoeffizienten von Beschichtungen zu reduzieren. Auch synthetische Wachse wie Fischer-Tropsch (FT) Wachse können dafür eingesetzt werden. Andere Wachse, wie Polyethylen (PE), tragen zu einer hervorragenden Abriebfestigkeit bei. Typischerweise sind Wachse mit niedrigeren Schmelzpunkten effektiver bei der Reduzierung des COF. Im Gegensatz dazu weisen

Ergebnisse auf einen Blick

- Polytetrafluorethylen (PTFE) kann die Kratz- und Abriebfestigkeit von Can Coatings erheblich verbessern.
- Für beide in dieser Studie getesteten Beschichtungssysteme gab es immer ein PTFE-freies Wachsadditiv, das in Bezug auf Gleitreibung und Kratz-/Abriebfestigkeit die gleiche oder sogar bessere Performance zeigte als die PTFE-haltigen Produkte.
- Der Ersatz von PTFE stellt aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften eine Herausforderung dar. Für spezifische Anwendungen wie Can Coatings können jedoch gezielt Alternativen entwickelt werden, um bestimmte Eigenschaften innerhalb eines gegebenen Beschichtungssystems zu verbessern.

Tab. 3 // Informationen zu den verwendeten Wachsemulsionen und mikronisierten Wachsen. Die Zahl in der Spalte „Wachszusammensetzung“ gibt den PTFE-Gehalt der Produkte im Vergleich an (1 = höchster PTFE-Gehalt, 4 = niedrigster PTFE-Gehalt).

Wachs	Produktname	Wachszusammensetzung	Lösemittel	Aktivgehalt	D50	D98
Wachsdispersion 1	„Luba-print 276/A (ND)“	PE, PTFE (2)	Solvent Naphtha ND	12 %	2,3 µm	8 µm
Wachsdispersion 2	„Luba-print 501/S (ND)“	PE	Solvent Naphtha ND	10 %	2,3 µm	6 µm
Wachsdispersion 3	„Luba-print 793/M“	Wachsblend, PTFE (3)	Butylglykol, Wasser	30 %	4,5 µm	11 µm
Wachsdispersion 4	„Luba-print 409/R“	Wachsblend	Butylglykol, Wasser	30 %	4,5 µm	11 µm
Wachsdispersion 5	„Luba-print SXF 9510 BG“	Wachsblend, PTFE (4)	Butylglykol	50 %	5,9 µm	18 µm
Wachsdispersion 6	„Luba-print SX 9510 PM“	Wachsblend	Propylenglykcolmonomethylether	50 %	4,5 µm	12 µm
Mikronisiertes Wachs 1	„Ceretan MCXF 6710“	Carnauba, PE, PTFE (1)	–	100 %	4 µm	10 µm (D99)
Mikronisiertes Wachs 2	„Ceretan MCX 6710“	Carnauba, PE	–	100 %	4 µm	10 µm (D99)

Wachse mit höheren Schmelzpunkten eine sehr gute Verbesserung der Kratz- und Abriebfestigkeit von Beschichtungen auf. In Einbrennlacken wie Can Coatings übersteigt die Härtungstemperatur im Allgemeinen den Schmelzpunkt der Wachse. Während des Aushärtungsprozesses schmilzt das Wachs und wandert an die Oberfläche, wo es beim Abkühlen einen kontinuierlichen Film bildet. Dies erklärt, warum Wachsaditive ideal zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften einer Beschichtung geeignet sind.

Experimenteller Teil

In dieser Studie wurden einige unserer PTFE-haltigen Wachsaditive mit sowohl bestehenden als auch neu entwickelten PTFE-freien Alternativen verglichen, um festzustellen, ob modifizierte Wachsaditive ohne PTFE die gleiche Performance wie PTFE-haltige Wachsaditive erreichen können. Für die Tests wurden zwei verschiedene Beschichtungen verwendet: eine weiße Beschichtung (Weißlack) und ein Klarlack. Die Formulierungen dieser Beschichtungen sind in Tab. 1 und Tab. 2 detailliert aufgeführt. Der Weißlack besteht aus einem Polyesterharz, das mit einem Melamin-basierten Vernetzer kombiniert wird, während der Klarlack aus einem Polyesterharz und einem Phenolharz formuliert ist. Beide Beschichtungen wurden bei 180 °C für 10 Minuten auf einem Weißblechsubstrat gehärtet. Die Wachsaditive wurden in einer Dosierung von 0,5 % (festes Wachs), bezogen auf die flüssige Beschichtungsformulierung, eingesetzt. Somit enthielt jede getestete Beschichtungsformulierung 0,5 % aktives Wachs.

Die in dieser Studie getesteten Wachsaditive sind in Tab. 3 dargestellt, die die Wachschemie, die Lösungsmittelzusammensetzung, die Partikelgrößenverteilung und den Feststoffgehalt auflistet. Jedes PTFE-haltige Produkt wurde direkt mit einem PTFE-freien Gegenstück verglichen, wobei verschiedene Wachszusammensetzungen getestet wurden. Die ausgewählten PTFE-freien Alternativen besitzen eine Wachszusammensetzung, die zwar nicht identisch, aber der der PTFE-haltigen Produkte sehr ähnlich ist. Die Wachsblends umfassen typischerweise eine Mischung aus niedrighschmelzenden Wachsen (wie Carnauba) und hochschmelzenden Wachsen (wie PE), um Kratz-/Abriebfestigkeit und COF-Reduktion in einem einzigen Produkt zu optimieren. Tab. 3 gibt außerdem den PTFE-Gehalt in den Produkten an und hebt hervor, welches Produkt den höchsten und welches den niedrigsten PTFE-Gehalt aufweist.

Durchgeführte Tests

Verschiedene Anwendungstests wurden durchgeführt, um die Performance der unterschiedlichen Wachsaditive zu bewerten. Die dynamischen und statischen Reibungskoeffizienten wurden mit einem 1 kg Dreifußgewicht mit einem ZwickRoell-Gerät gemessen. Zusätzlich wurde die Kratzfestigkeit mit einem mit einer Kratznadel ausgestatteten Gerät bestimmt. Die Nadel wurde schrittweise mit Gewichten beladen,

beginnend bei 100 g, um dann einen Doppelhub über die Beschichtungsoberfläche auszuführen. Das Gewicht wurde in 100 g Schritten erhöht, bis die aufgebrauchte Last ausreichte, um einen Kratzer zu erzeugen, der durch die Beschichtung bis zum Substrat drang. Das Gewicht, bei dem dies auftrat, wird als Kratzfestigkeit definiert. Schließlich wurde die Abriebfestigkeit nach einer hausinternen Methode bestimmt. Hierbei wurde ein Zehntner ZAA 2600 mit einem 750 g Gewicht verwendet, um den Abrieb zwischen zwei beschichteten Oberflächen zu bestimmen, wobei eines der beschichteten Bleche am sich bewegenden Gegengewicht befestigt war. Der Abrieb der Oberfläche wurde nach 1000 Zyklen bewertet.

Wachse verbessern die Gleitfähigkeit

Der Reibungskoeffizient (COF) und die Kratzfestigkeit des Klarlacks wurden bestimmt. Abb. 1 zeigt sowohl den dynamischen als auch den statischen COF. Ohne Wachs weist die Beschichtung einen relativ hohen COF von 0,31 auf. Die Verwendung der Wachsaditive verbessert die Gleitfähigkeit der Oberfläche erheblich. Von diesen führten die Wachsemulsionen 1 und 2 zu der geringsten Reduktion des COF. Dies ist auf ihre fast ausschließliche Zusammensetzung aus Polyethylenwachs zurückzuführen, das oft weniger wirksam in Bezug auf die Gleitverbesserung ist. Im Gegensatz dazu ist Carnaubawachs sehr effektiv bei der Reduzierung des COF. Folglich sind die mikronisierten Wachse 1 und 2, die Carnauba- und PE-Wachs enthalten, wirksamer. Zusätzlich zeigen die Wachsblends (Emulsionen 3 bis 6), die ebenfalls Wachse mit niedrigeren Schmelzpunkten speziell zur COF-Reduktion enthalten, eine deutliche Verbesserung der Gleitreibung. Der Vergleich der PTFE-freien Additive mit ihren PTFE-haltigen Gegenstücken zeigt, dass die PTFE-freien Wachsaditive eine ähnliche Verbesserung der Oberflächengleitfähigkeit bewirken können. Dies liegt daran, dass, obwohl PTFE den COF reduzieren kann, viele Wachsaditive gleich oder sogar besser wirksam sind.

Die Ergebnisse der Kratzfestigkeit in Abb. 2 für die Wachsemulsionen 3 und 4 im Klarlack zeigen, dass die PTFE-haltige Emulsion 3 eine zusätzliche Belastung von 100 g erreichte. Abgesehen davon entsprachen alle PTFE-freien Additive ihren PTFE-haltigen Gegenstücken in Bezug auf die Verbesserung der Kratzfestigkeit. Die besten Ergebnisse in diesem spezifischen Beschichtungssystem wurden von den beiden mikronisierten Wachsen erzielt. Dies ist auf die Kombination von hochschmelzendem Polyethylenwachs und Carnaubawachs zurückzuführen. Carnaubawachs reduziert nicht nur den COF, sondern verbessert auch die Kratzfestigkeit, indem es eine sehr gleitfähige Oberfläche schafft.

Die Wachszusammensetzung ist entscheidend

Beim Weißlack wurden die Kratzfestigkeit und die Abriebfestigkeit bewertet. Die Kratzfestigkeit ist in Abb. 3 dargestellt. Mit den Dispersionen 1 und 2 stieg die Kratzfestigkeit im Vergleich zur Beschichtung

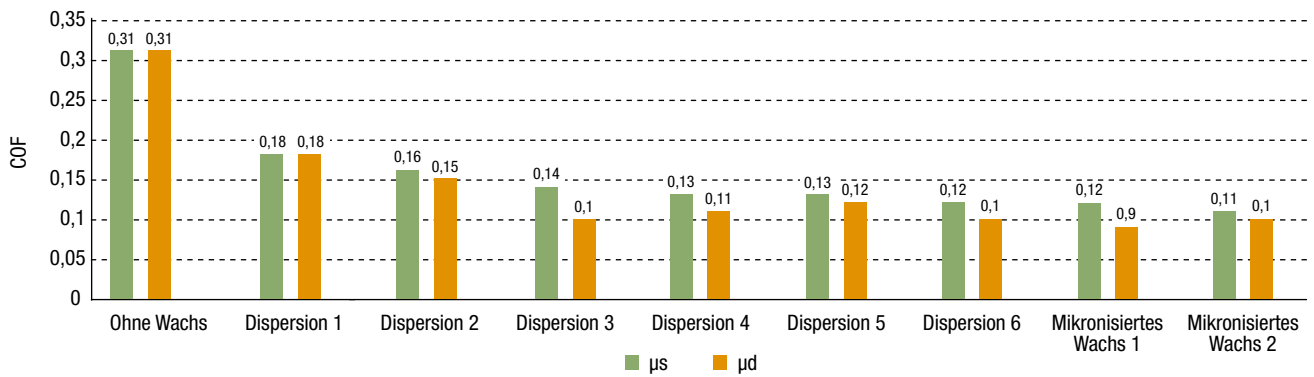


Abb. 1 // Statischer (µs) und dynamischer (µd) Reibungskoeffizient (COF) des Klarlacks ohne Wachs und mit 0,5 % (aktiv) der Dispersionen 1-6 und der mikronisierten Wachse 1 und 2.

ohne Wachs von 200 g auf 500 g, was auf das hochschmelzende Polyethylenwachs zurückzuführen ist. Die beste Leistung wurde jedoch von Dispersion 6 erzielt, der PTFE-freien Alternative zu Dispersion 5. Diese Dispersion besteht aus einer idealen Wachs-Kombination aus relativ hochschmelzenden Wachsen, die eine hervorragende Kratzfestigkeit bietet. Bei den mikronisierten Wachsen ist der Einfluss von PTFE deutlich erkennbar. Das mikronisierte Wachs 1, das PTFE enthält, erzielte eine um 200 g höhere Kratzfestigkeit als sein PTFE-freies Gegenstück, das mikronisierte Wachs 2. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den höheren PTFE-Gehalt im mikronisierten Wachs 1 im Vergleich zu den meisten anderen getesteten Wachsprodukten zurückzuführen. Der Effekt dieser signifikanten PTFE-Konzentration wird besonders deutlich, wenn PTFE, wie im mikronisierten Wachs 2, ersetzt wird. Dies deutet stark darauf hin, dass in vielen Fällen eine völlig andere Wachszusammensetzung die beste Lösung für den Ersatz von PTFE-haltigen Wachsprodukten sein wird. In diesem Weißlack wäre Dispersion 6 eine geeignete PTFE-freie Alternative für das mikronisierte Wachs 1.

Die Abriebfestigkeit wurde mit einer hausinternen Testmethode bewertet, bei der zwei beschichtete Bleche aneinander gerieben wurden. Die Ergebnisse, die visuell bewertet wurden, sind in den *Abb. 4 und 5* dargestellt. Ohne Wachs zeigte die Beschichtungsoberfläche nach 1000 Doppelhüben erhebliche Schäden, wobei der Abrieb in mehreren Bereichen bis zum Substrat durchdrang. Die Zugabe eines beliebigen Wachsprodukts verbesserte die Abriebfestigkeit erheblich, wobei nur an wenigen Stellen geringfügige Schäden beobachtet wurden. Die ersten vier Wachsprodukte in *Abb. 4* zeigen eine ähnliche Performance, wobei die PTFE-freien Alternativen die gleichen Ergebnisse wie die PTFE-haltigen Dispersio-

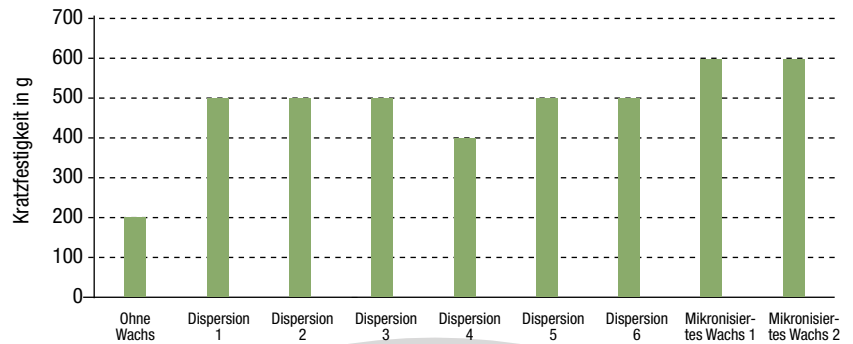


Abb. 2 // Kratzfestigkeit des Klarlacks ohne Wachs und mit 0,5 % (aktiv) der Dispersionen 1-6 und der mikronisierten Wachse 1 und 2.

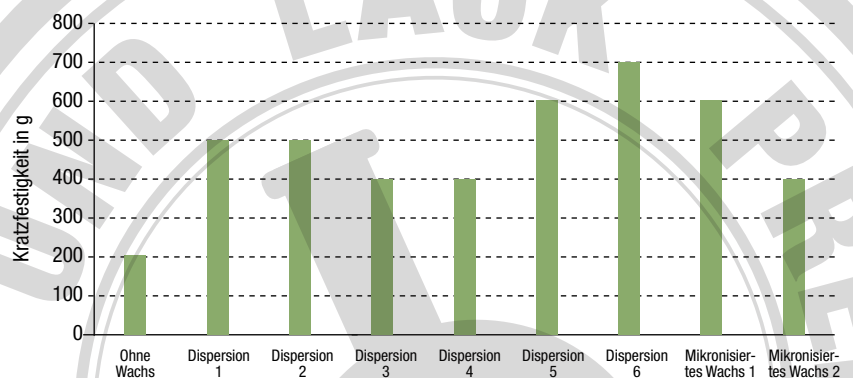


Abb. 3 // Kratzfestigkeit des Weißlacks ohne Wachs und mit 0,5 % (aktiv) der Dispersionen 1-6 und der mikronisierten Wachse 1 und 2.

nen erzielten. Bei den Dispersionen 5 und 6 in *Abb. 5* schnitt die PTFE-freie Version sogar etwas besser ab. Der Einfluss von PTFE war bei den mikronisierten Wachsen erneut besonders deutlich. Die PTFE-freie Version zeigte im

Vergleich zu ihrem PTFE-haltigen Gegenstück deutlich mehr Oberflächenschäden. Dennoch schnitt die PTFE-freie Dispersion 6 ebenfalls gut ab und stellt eine brauchbare PTFE-freie Alternative für dieses Beschichtungssystem dar.



Abb. 4 // Bilder des Abriebtests mit 750 g Gewicht und 1000 Doppelhüben. Von links nach rechts: Weißlack ohne Wachs, und mit Dispersion 1 bis 4. Alle vier Dispersionen zeigen eine ähnliche Performance und verbessern die Abriebfestigkeit im Vergleich zur Beschichtung ohne Wachs erheblich.



Abb. 5 // Bilder des Abriebtests mit 750 g Gewicht und 1000 Doppelhüben. Von links nach rechts: Weißlack ohne Wachs, und mit Dispersion 5, Dispersion 6, mikronisiertes Wachs 1 und mikronisiertes Wachs 2. Das PTFE-haltige mikronisierte Wachs 1 übertrifft das PTFE-freie mikronisierte Wachs 2. Allerdings zeigt auch Dispersion 6 eine sehr gute Performance.

Die Wachskombination muss angepasst werden

Polytetrafluorethylen (PTFE) kann die Kratz- und Abriebfestigkeit von Lacken, insbesondere für Getränke- und Lebensmitteldosen, erheblich verbessern. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen jedoch auch, dass PTFE-freie Produkte in vielen Fällen gleich gut geeignet sind. Insbesondere in Bezug auf die COF-Reduktion im Klarlack erzielten PTFE-freie Wachsadditive zufriedenstellende Ergebnisse. Darüber hinaus waren Alternativen wie Dispersion 6 im Weißlack hinsichtlich Kratz- und Abriebfestigkeit mit den PTFE-haltigen Wachsen vergleichbar. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Ersatz von PTFE aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften eine Herausforderung darstellen

kann. Für spezifische Anwendungen wie Can Coatings können jedoch gezielt Alternativen entwickelt werden, die die Oberflächeneigenschaften eines bestimmten Beschichtungssystems ebenso gut wie PTFE verbessern. Der Ersatz von PTFE erfordert dabei häufig die Auswahl einer bestimmten Wachskombination, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen. Die Alternativen beinhalten daher oft Kombinationen verschiedener Wachse, um das optimale Gleichgewicht zwischen niedrigem COF und hoher Abriebfestigkeit zu erreichen. Es ist entscheidend, das ideale Produkt für die spezifische Beschichtungsformulierung und deren gewünschte Eigenschaften zu identifizieren.

Kontakt // k.kustermann@munzing.com

Literatur

- [1] ECHA European Chemicals Agency: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Online: <https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas> (accessed on 30.09.2024).
- [2] European Parliament and Council of the European Union (2019): REGULATION (EU) 2019/1021 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 June 2019 on persistent organic pollutants. Official Journal of the European Union, L 169, p. 62.
- [3] European Commission (2020): COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2020/784 of 8 April 2020 amending Annex I to Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council as regards the listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds. Official Journal of the European Union, L 188 I, p. 1-5.
- [4] ECHA European Chemicals Agency: ECHA publishes PFAS restriction proposal. Online: <https://echa.europa.eu/de/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal> (accessed on 30.09.2024).
- [5] Oshima, A., Tanaka, T., Nakaya, H. et al. Pentadecafluorooctanoic-acid-free polytetrafluoroethylene and mechanism of PFOA formation by γ -irradiation. Sci Rep 10, 13940 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70918-x>.

KATJA KUSTERMANN

hat Chemieingenieurwesen/ Farbe und Lack an der Hochschule Esslingen studiert. Seit ihrem Masterabschluss 2022 ist sie bei der Firma Münzing Chemie für die Anwendungstechnik im Bereich Wachsadditive zuständig.



Mehr zum Thema!



103 Ergebnisse für Can Coatings!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360