

Lankwitzer Lackfabrik GmbH (LLF), Osterwieck
Institut für Lacke und Farben e.V.(iLF), Magdeburg

Temporäre, UV-härtende Korrosionsschutzlacke zur Anwendung auf Ölbohrrohren

Abschlussbericht über ein gemeinschaftliches
Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30361 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Kraft (LLF) & Dr.-Ing. Susanne Bender (iLF)

Dezember 2013

Lankwitzer Lackfabrik GmbH (LLF), Osterwieck
Institut für Lacke und Farben e.V.(iLF), Magdeburg

Temporäre, UV-härtende Korrosionsschutzlacke zur Anwendung auf Ölbohrrohren

Abschlussbericht über ein gemeinschaftliches
Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 30361 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Michael Kraft (LLF) & Dr.-Ing. Susanne Bender (iLF)

Dezember 2013

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az 30361	Referat 21/2	Fördersumme	123.500 €
------------------------	----------------------------	--------------------	------------------

Antragstitel **"Temporäre, UV-härtende Korrosionsschutzlacke zur Anwendung auf Ölbohrrohren"**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 Monate	1.10.2012	30.09.2013	

Zwischenberichte: alle 6 Monate Kurzbericht

Bewilligungsempfänger Lankwitzer Lackfabrik GmbH Hoppenstedter Str. 2 38835 Osterwieck	Tel 030/768887303
	Fax 030/768887380
	Projektleitung Michael Kraft

Bearbeiter

Kooperationspartner **Institut für Lacke und Farben e.V.**
Fichtestraße 29
39112 Magdeburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel dieses Projektes besteht in der Entwicklung von lösemittelfreien, UV-härtenden Beschichtungen, die auf teils leicht rostigen und restverschmutzten Metallbauteilen trotz geringer Trockenschichtdicke (20 - 40 µm trocken) eine gute Haftung und einen effektiven, temporären Korrosionsschutz leisten können. Da die Metallbauteile weltweit im Einsatz sind und teils mittels Schiff transportiert werden, ist es erforderlich, einen temporären Korrosionsschutz von mind. 6 Monaten unter seeklimatischen Bedingungen zu erfüllen.

Weiterhin werden erhöhte Ansprüche an die mechanische und chemische Beständigkeit gestellt.

Zudem muss eine Lagerstabilität der zu entwickelnden UV-Lacke von 9 - 12 Monaten erfüllt werden, da die UV-Lackieranlagen weltweit zum Einsatz kommen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Erster Schritt war die Herstellung verschiedener Modellformulierungen für UV-härtende Klarlacksysteme auf Basis von kommerziell verfügbaren Lackrohstoffen, die anschließend hinsichtlich Reaktivität, Haftung, Flexibilität, Härte, chemischer Beständigkeit und speziell des Korrosionsverhaltens untersucht wurden.

Hierbei sollte eine Variation der Bindemittel und Monomere erfolgen. Dabei wurden im Oligomerbereich die Bindemittel Epoxidacrylate, Polyesteracrylate, Urethanacrylate, Full Acryls und im Monomerbereich die mono-, di- und höherfunktionellen Typen betrachtet.

Erste Bewertungskriterien für die Modellformulierungen bei ca. 30 µm Schichtdicke:

Korrosionsschutzbeständigkeit

- 240 h Salzsprühnebeltest NSS nach DIN EN ISO 9227
- 240 h Schwitzwasser Konstant Klima nach DIN EN ISO 6270-2

mechanische und chemische Beständigkeit

- Haftungsprüfung mittels Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 mit Zielvorgabe 0-1
- Elastizitätsprüfung mittels Impacttest
- Härteprüfung mittels Pendelhärte nach König (DIN EN ISO 1522)
- chemische Beständigkeit gegen Aceton bzw. Ethanol, Bewertung nach DIN EN ISO 4628
- Lagerstabilitätsprüfung 8 Wochen 60 °C

Im zweiten Schritt wurden die ermittelten UV-Klarlacksysteme mit Schwarzpigmenten sowie Kombination von Korrosionsschutzpigmenten und/oder -inhibitoren versetzt und die Korrosionsschutzbeständigkeit untersucht.

Anschließend erfolgte die Anpassung von Fotoinitiatoren auf die Aushärtebedingungen.

Mit diesen Formulierungen erfolgten dann folgende weitergehende Untersuchungen:

- Impedanzmessungen nach DIN EN ISO 16773 -1, -2, -3, -4
- Lagerung in wässriger 3%iger NaCl Lösung. 240 h
- chemische Beständigkeit in Anlehnung an DIN EN ISO 2812-3
- Kratzfestigkeit mittels Nanointender, Reflow (Maximalwert des Systems)

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Projekt sind aussichtsreiche Modellformulierungen für lösemittelfreie, UV-härtende Lacksysteme mit 100% Festkörper hervorgegangen, die trotz dünner Schichtdicke eine gute Korrosionsbeständigkeit, Haftung und Flexibilität auf Stahluntergrund aufweisen.

Speziell mit zwei Formulierungen konnten die gestellten Anforderungen in Bezug auf Korrosionsschutzbeständigkeit von mind. 240 h Salzsprühtest und 240 h Kondenswasser Konstant Klima sowie Lagerung in 3%iger NaCl Lösung bei einer Trockenschichtdicke von 35 µm auf Stahlblech erfüllt werden. Dabei wurden teils Werte von bis zu 350 h Salzsprühtestbeständigkeit erzielt.

Auch konnten die Anforderungen hinsichtlich mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit mit diesen beiden Formulierungen erfüllt werden.

Während des Projektes konnten Abhängigkeiten der Korrosionsschutzbeständigkeit von Bindemittelart und Monomeren-Funktionalität festgestellt werden.

Die in diesem Bereich meist verwendeten Epoxyacrylate weisen zwar einen guten Korrosionsschutz auf, zeigen jedoch eine eingeschränkte Lagerstabilität, vermutlich aufgrund von chemischer Reaktion freier Epoxidgruppen mit sauren Bindemittelanteilen.

Hervorragende Lagerstabilität bei teils besserem Korrosionsschutz als der von Epoxidacrylaten wurde mit einzelnen Polyesteracrylaten erzielt. Die meisten der geprüften Polyesteracrylate versagten jedoch aufgrund unzureichender Salzsprühtestbeständigkeit.

Die Einsatzmenge an höherfunktionellen Monomeren ist eingeschränkt, da die Funktionalität die Haftung, Flexibilität beeinflusst. Beste Ergebnisse wurden mit di- und monofunktionellen Monomeren erzielt.

Entgegen der Erwartungen konnte, durch Zugabe der meisten marktüblichen Korrosionsschutzpigmente wie Zinkphosphat, Zinkborat und Calciumphosphat zu den Modellformulierungen keine Verbesserung der Salzsprühtestbeständigkeit erzielt werden. Größtenteils wurde eine Verschlechterung der Unterwanderung im Salzsprühtest und reduzierter Lagerstabilität festgestellt.

Hier unterscheiden sich die lösemittelfreien UV-Lacke doch extrem gegenüber wässrigen oder lösemittelhaltigen Lacken.

Dies wird vor allem damit begründet, dass sich zahlreiche Pigmente häufig negativ auf den Vernetzungsgrad der Lackbindemittel auswirken können.

Die unterstützende Prüfung der Korrosionsschutzbeständigkeit mittels Impedanzmessung erscheint aufgrund der während des Projektes gebrachten Erkenntnisse sinnvoll. Es zeigte sich, dass hier eine sehr schnelle, effiziente Prüfung zur Vorauswahl von Bindemitteln und Monomeren möglich ist, da bereits nach ca. 60 min. Ergebnisse vorliegen, die auf die ermittelten Salzsprühtestbeständigkeiten übertragbar waren.

Abweichungen ergaben sich lediglich insoweit, dass die im Antrag geplante Betrachtung von Füllstoffen mit Barriere-Funktion aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Für Februar 2014 sind weitergehende Versuche bei einem Großkunden geplant, um die Prozesssicherheit auf einer UV-Rohrlackieranlage zu testen.

Nach positivem Ergebnis werden die resultierenden UV-Klarlacke bei Bestandskunden und potentiellen Kunden im 1. Quartal 2014 vorgestellt.

Die im Projekt sich hervorgehobenen UV-Modellacke sollen nach Projektabschluss für den Farbton Schwarz optimiert werden und anschließend bei Neukunden zum Einsatz kommen. Dies soll ebenfalls im 1. Quartal 2014 erfolgen.

Fazit

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass das im Antrag angestrebte Ziel der Entwicklung von lösemittelfreien, UV-härtenden Beschichtungen, die trotz geringer Schichtdicke einen temporären Korrosionsschutz aufweisen, erreicht wurde.

So stehen UV-Lack Formulierungen zur Verfügung, mit denen Korrosionsschutzbeständigkeiten von mind. 240 h Salzsprühtest und 240 h Schwitzwasserbeständigkeit bei einer Trockenschichtdicke von ca. 30 µm erreicht werden. Und dies bei hoher Flexibilität, guter chemischer Beständigkeit und hoher Reaktivität.

Diese Systeme sind aber nicht nur für den temporären Korrosionsschutz geeignet, sondern bieten auch Potenzial für den Einsatz für die Autozulieferindustrie im Bereich der "schwarzen Ware".

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	2
2.1	Allgemeines	2
2.2	Atmosphärische Korrosion von Metallen	3
2.3	Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen	3
3	Hauptteil	7
3.1	Vorbereitende Maßnahmen (AP0)	7
3.2	Lackformulierung (AP1)	7
3.3	Applikation, UV-Härtung und Ausprüfung (AP2)	8
3.4	Korrosionsuntersuchungen (AP3)	17
3.5	Korrosionsprüfungen (AP4)	22
4	Fazit	26
5	Literaturverzeichnis	27

Verzeichnis von Abbildungen

Abbildung 1: Darstellung der Pigmentanordnung in einer organischen Beschichtung nach [4]	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung des synergistischen Effekts bei Kombination von Korrosionsschutzpigment und Korrosionsinhibitor nach [7].....	6
Abbildung 3: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit 3 ausgewählte Formulierungen ohne Korrosionsschutz-Pigment, ohne Inhibitor	17
Abbildung 4: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0061-0 ohne u. mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor .	18
Abbildung 5: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0068-0 ohne u. mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor .	19
Abbildung 6: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0003/4 ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor.....	19
Abbildung 7: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für alle Formulierungen ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor	20
Abbildung 8: Beschichtete Probebleche ohne Korrosionsschutzpigment und ohne Inhibitor nach 14d Immersionszeit und anschließender Impedanzmessung	21
Abbildung 9: Beschichtete Probebleche mit Korrosionsschutzpigment und mit Inhibitor nach 14d Immersionszeit und anschließender Impedanzmessung	21
Abbildung 10: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest von verschiedenen Oligomeren	23
Abbildung 11: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest von verschiedenen Monomeren.....	24
Abbildung 12: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest unter Einbezug verschiedener Korrosionsschutzpigmente	25
Abbildung 13: Einfluss saurer Haftvermittler auf die Haftung (Gt-Kennwert)	25

Verzeichnis von Tabellen

Tab. 1: Übersicht zu Aufzieh- und Härtingsbedingungen.....	8
Tab. 2: Erste Bewertungskriterien für Modellformulierungen auf Standardprüfblechen.....	8
Tab. 3: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor, ohne Füllstoff).....	9
Tab. 4: Messergebnisse für Härte und E-Modul verschiedener Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor).....	10
Tab. 5: Zeitliche Gegenüberstellung der Reflow-Messungen mittels Nanoindenter an verschiedenen Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor).....	10
Tab. 6: Gegenüberstellung der Reflow-Messungen an verschiedenen Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor) mittels Nanoindenter nach 4d.....	12
Tab. 7: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen (mit KS-Pigment, ohne Inhibitor).....	13
Tab. 8: Messergebnisse für Härte und E-Modul verschiedener Klarlackformulierungen (mit KS-Pigment, ohne Inhibitor).....	13
Tab. 9: Vergleich der Härte von Formulierungen ohne und mit Korrosionsschutzpigment.....	14
Tab. 10: Zeitliche Gegenüberstellung der Reflow-Messungen	15
Tab. 11: Gegenüberstellung der Reflow-Messungen mittels Nanoindenter nach 4d.	16

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

keine

1 Zusammenfassung

Zielsetzung:

Das Ziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von UV-härtenden Beschichtungen, die auf restverschmutzten Metallbauteilen trotz geringer Schichtdicken einen effektiven temporären Korrosionsschutz leisten können.

Durchgeführte Untersuchungen:

Im Rahmen einer einjährigen Förderung wurden entsprechend der Zielsetzung umweltfreundliche, lösemittelfreie, UV-härtende Lacksysteme mit guten mechanischen und korrosionstechnischen Eigenschaften entwickelt. So wurden mittels Gitterschnitttest die Haftung der Beschichtung zur Metalloberfläche, mittels Pendelhärte nach König die Härte der Beschichtung, mittels Impact- und Reverse-Impact-Test das Verhalten der Beschichtung bei stoßartiger Belastung und mittels Nanoindenter-Messungen die Härte der Beschichtung sowie das Reflow-Verhalten geprüft. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde zur Charakterisierung von Korrosionsprozessen an den beschichteten Stahlsubstraten genutzt. Zudem wurden Salzsprühnebeltests und Auslagerungsversuche in Wasser und in 3 %-iger NaCl-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse:

Aus dem Projekt sind 3 aussichtsreiche Modellformulierungen für lösemittelfreie, UV-härtende Lacksysteme auf Stahlprüfblechen hervorgegangen, die trotz dünner Schichtdicke eine gute Korrosionsbeständigkeit, Haftung und Flexibilität aufweisen.

Empfehlungen für das weitere Vorgehen:

Im Zuge eines Folgeprojektes sollen aus den Modellformulierungen durch spezielle Modifizierungen potenzielle, anwendungstechnische Lacke entstehen, die einen temporären, hohen Korrosionsschutz von mindestens 6 Monaten unter see klimatischen Bedingungen (Seetransport) gewährleisten. Der zu entwickelnde Lack soll die Beschichtung von verschmutzten Stahlrohren, die zum Teil noch Ölreste oder sogar leichte Rosterscheinungen aufweisen, ermöglichen. Zudem sollen diese Lacke ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften beibehalten, da die lackierten Rohre nach der Härtung über Rollengänge und Kettenförderer transportiert werden, um anschließend in eine Mulde zu fallen, wo Sie dann gebündelt und mit einem Metallband umwickelt werden. Dabei können Verletzungen an der Oberfläche entstehen, die Schwachstellen für Korrosionsreaktionen bedeuten würden.

Diese Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az: 30361).

2 Einleitung

2.1 Allgemeines

Da un- und niedriglegierte Stahlbauteile unter atmosphärischen Bedingungen eine hohe Korrosionsneigung besitzen, ist ein geeigneter Korrosionsschutz notwendig, der darüber hinaus auch gute mechanische Eigenschaften aufweist. Diesen Anforderungen können organische Beschichtungen in besonderem Maße gerecht werden.

Aufgrund aktueller umwelt- und gesundheitspolitischer Erfordernisse (VOC-Verordnung von 2002) ist die Reduzierung von Emissionen an flüchtigen organischen Lösemitteln ein zentrales Anliegen von Lackrohstoffanbietern, Lackherstellern und industriellen Lackanwendern. Die großen Vorteile der konventionellen, lösemittelhaltigen Lacke wie höchste Qualität, universelle Applikationseigenschaften sowie gute Korrosionsbeständigkeit müssen durch die Entwicklung innovativer Lösungen für umweltfreundlichere Produkte und Technologien kompensiert und übertroffen werden. Zusätzlich wird eine spürbare Reduzierung des Energieverbrauchs für die Aushärtung von Farb- und Lackbeschichtungen, die Steigerung von Fertigungseffizienz und Durchsatzgeschwindigkeit, sowie die Schonung von Ressourcen und ein weitgehendes Materialrecycling angestrebt. Eine Technologie, die den angestrebten Zielen bereits weit entgegenkommt bzw. sie in einigen Bereichen bereits erfüllt, ist die UV-basierte Härtung von Lack- und Farbbeschichtungen.

Die UV-Härtungstechnologie zeichnet sich vor allem durch folgende Vorteile aus:

- Einsatz von lösemittelfreien und damit emissionsfreien UV-Lacksystemen,
- niedriger Energieverbrauch, da die Werkstücke nicht aufgeheizt und anschließend abgekühlt werden müssen sowie die dadurch bedingte Minimierung der CO₂-Emissionen,
- geringer Materialverbrauch durch Reduzierung der Lackschichtdicke >50 % (40-60 µm)
- 100 % Recyclingfähigkeit durch Wiederverwendbarkeit des Overspray-Materials,
- schnelle Aushärtung in 0,5–20 s, danach kann das Produkt weiter verarbeitet werden,
- kein zusätzliches Aufheizen des zu lackierenden Werkstücks durch die UV-Härtung.

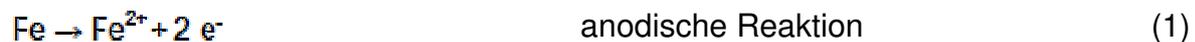
Dies spart Zeit und Energie; andererseits können dadurch auch temperatursensible Substrate, wie z. B. Folien, Kunststoffe, usw., problemlos beschichtet werden. Für die konvektive thermische Härtung von Lacken ist ein Energieaufwand von 3,0 kWh/m² erforderlich. Bei Anwendung der IR-Trocknung beträgt der Energieaufwand immerhin noch 1,5 kWh/m². Dagegen kann durch Einsatz der aktuell

verfügbaren UV-Härtungstechnologie der Energieaufwand im Vergleich zur konvektiven Trocknung um den Faktor 7 bzw. zur IR-Trocknung um den Faktor 3 auf 0,5 kWh/m² reduziert werden.

2.2 Atmosphärische Korrosion von Metallen

Die Korrosion an un- und niedriglegierten Stählen unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt nach dem Sauerstoffkorrosionstyp.

Für die Oxidation des Eisens sind dabei Sauerstoff und Wasser notwendig. Sauerstoff befindet sich ausreichend in der Atmosphäre. Luft kann abhängig von der Temperatur bestimmte Mengen an Wasser aufnehmen (relative Luftfeuchtigkeit). Durch Kondensation kommt es zur Ausbildung von Elektrolytfilmen. Somit werden elektrochemische Prozesse ermöglicht. Folgende Teilreaktionen finden statt:



Anschließend bilden sich Rostmineralien in Form von Sekundärreaktionen:



Abhängig von verschiedenen Einflüssen, wie z. B. klimatischen Faktoren, bilden sich weitere Rostmineralien aus, wobei aber keine fest haftenden Schutzschichten entstehen [1].

2.3 Korrosionsschutz durch organische Beschichtungen

Organische Beschichtungen sind eine effektive und wirtschaftliche Möglichkeit, um un- und niedriglegierte Stähle über einen langen Zeitraum vor Korrosion zu schützen. Als Bestandteile von organischen Beschichtungsstoffen sind neben dem Bindemittel und den Additiven sowie dem Lösemittel (ggf. Wasser) auch Pigmente, Füllstoffe etc. zu nennen. Im folgenden Textverlauf werden die einzelnen Beschichtungsbestandteile im Hinblick auf ihre korrosionsschützenden Eigenschaften genauer betrachtet.

Das *Bindemittel* bildet das Rückgrat einer organischen Beschichtung. Es sorgt für eine Verbindung zwischen den Pigmentteilchen (Kohäsion) sowie für eine Verbindung mit dem Substrat (Adhäsion), wodurch die Beschichtung gebildet wird. Von großer Bedeutung für die Trocknung und Vernetzung sind die organischen Bestandteile im Bindemittel, die Polymerketten. Weiterhin gibt die Beständigkeit der Binde-

mittelbestandteile die Grenzen der Anwendung der Beschichtung vor. Zu den derzeit wichtigsten Bindemitteln für den Korrosionsschutz zählen unter anderem Öl-Kombinationen, Polyurethane, Epoxidharze, Alkydharze und Acrylatharz-Copolymerisate.

Derzeit werden aus der Bindemittelklasse – *Oligomere* für die Formulierung von UV-Lacken im Rohrbereich Epoxyacrylate mit hoher Härte eingesetzt, da diese Produkte einen sehr guten Korrosionsschutz aufweisen. Die Produkte sind jedoch hinsichtlich Ihrer Lagerstabilität bei höherem, freiem Epoxidanteil kritisch und somit die Auswahl eingeschränkt. Deshalb sind Versuche mit den Produktklassen der fettsäure-modifizierten Epoxyacrylate, Polyesteracrylate, elastischen Urethanacrylaten oder acrylierten Polyacrylaten (full acrylics) geplant, um sowohl die Haftung und Flexibilität als auch die Elastizität zu verbessern. Dadurch könnten positive Effekte hinsichtlich der Haftung auf restverschmutztem Untergrund und eine Verbesserung des weißen Markierungseffektes erzielt werden. Auch ein Einsatz von Tackifier-Bindemitteln aus dem Bereich der Klebstoffchemie wird angestrebt, um die Haftung auf restverschmutztem Untergrund zu verbessern.

Reaktivverdünner (i.d.R. sog. Monomere) setzen die Viskosität der Oligomeren bzw. der Formulierung insgesamt herab. Im Gegensatz zu einem Lösemittel sollen sie aber nicht in die Atmosphäre entweichen, sondern im Bindemittel mit einvernetzen. *Monofunktionelle Monomere* zeigen die besten Haftungseigenschaften und die höchste Flexibilität. Es sollen Produkte mit hoher Hydrophobie, hoher Glasübergangstemperatur (T_g), hohem Löseverhalten hinsichtlich des Einflusses auf den Korrosionsschutz verglichen werden. Es ist davon auszugehen, dass die besten Ergebnisse mittels Produkten mit hoher Hydrophobie erzielt werden. Difunktionelle Monomere sind bezüglich der chemischen Beständigkeit deutlich besser als die monofunktionellen, was sich teilweise auch in der Korrosionsbeständigkeit zeigt. Höhere Anteile an difunktionellen Monomeren sind jedoch nicht möglich, da diese haftungsverschlechternd wirken. Auch hier sollen Produkte mit hoher Hydrophobie, hoher T_g und hohem Löseverhalten verglichen werden.

Als *Pigmente* werden feste unlösliche Substanzen bezeichnet, die als Farbmittel oder aufgrund ihrer korrosionshemmenden und magnetischen Eigenschaften zur Anwendung kommen. Sie können sowohl organisch als auch anorganisch sein. Den Korrosionsschutzpigmenten kommt dabei die größte Bedeutung zu. Es werden aktive Pigmente und Barrierepigmente (inaktiv) unterschieden. Die Wirkung aktiver Pigmente beruht auf der Inhibierung von Korrosionsvorgängen durch chemische (Eliminierung korrosionsaktiver Ionen) und elektrochemische (Inhibierung der anodischen bzw. kathodischen Reaktion) Vorgänge, während Barrierepigmente auf physikalischem Wege den Transport von Sauerstoff und Wasserstoff zur Substratoberfläche blockieren. Die Abbildung 1 gibt einen Überblick über die optimale Verteilung der verschiedenen Korrosionsschutzpigmente innerhalb der Beschichtung.

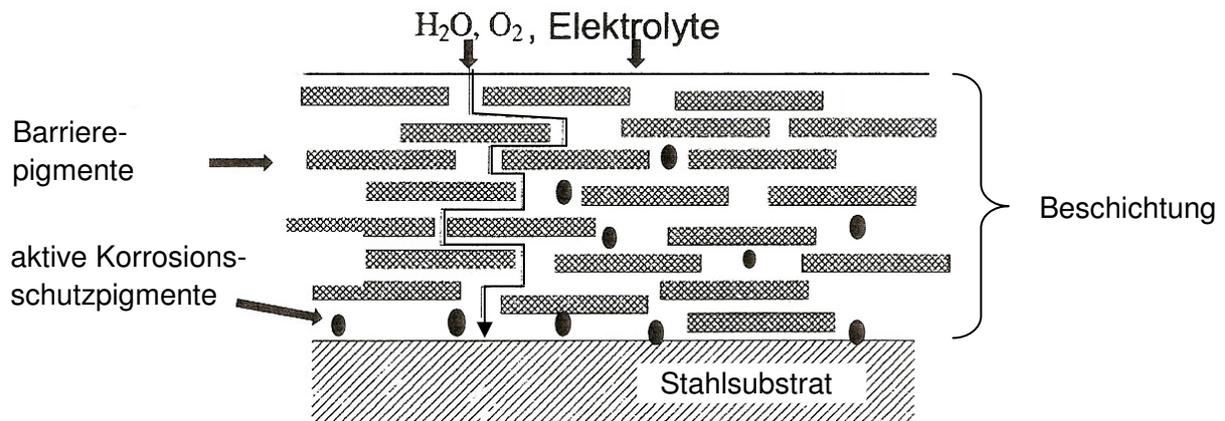


Abbildung 1: Darstellung der Pigmentanordnung in einer organischen Beschichtung nach [4]

Zu den klassischen Korrosionsschutzpigmenten zählen Bleimennige, Zinkchromate, Strontiumchromate sowie modifizierte Ortho- und Polyphosphatpigmente (z.B. Zinkphosphate). Zinkchromate waren aufgrund ihres breiten Anwendungsbereiches und ihrer sehr guten Korrosionsschutzeigenschaften lange Zeit die am meisten verwendeten Korrosionsschutzpigmente. Gegenwärtig werden jedoch fast nur Phosphatpigmente eingesetzt, da blei- und chromhaltige Lackbestandteile aus Toxizitätsgründen weitgehend verbannt worden sind.

Neben den üblichen Aktivpigmenten gibt es auch sogenannte Ionentauscher. Sie beinhalten eine bestimmte chemische Verbindung oder Kationen mit einem großen Oberflächenbereich, z. B. Calciumionen, die Chloridionen adsorbieren sollen. Eine elektrochemische Wirksamkeit zeigen sie dagegen nicht.

Füllstoffe sind unlösliche Substanzen, die zum Zweck einer Volumenvergrößerung oder einer Verbesserung der technischen Eigenschaften (Barrierebildung) beigegeben werden. Zu den wichtigsten Füllstoffen gehören Calcit, Kaolin und Talkum. Die Art der Anwendung entscheidet darüber, ob eine Substanz zu den Pigmenten oder den zu den Füllstoffen gezählt wird [6], [8].

Das *Lösemittel* ist eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch, welches Bindemittel ohne chemische Umsetzung lösen kann [6, 8].

Additive sind wichtige Bestandteile in der Beschichtung. Sie werden nur in kleinen Mengen von 0,1 bis 1 % zugegeben, um bestimmte Eigenschaften zu erzielen, die mit den anderen Lackbestandteilen nicht erreicht werden konnten. In [6] wird darauf hingewiesen, dass eine ungenaue Dosierung an Hilfsstoffen zu nachteiligen Auswirkungen auf die Beschichtung führen kann. Zu den Additiven zählen u. a. Verdicker, die für die richtige Viskosität sorgen, Verlaufsmittel und Oberflächenadditive für eine optimale Untergrundbenetzung, sowie Fotoinitiatoren, die bei einer UV-Härtung positiv wirken [3, 6]. Auch die *Inhibitoren* werden den Additiven zugeordnet. Sie tragen zum Korrosionsschutz bei. Dabei handelt es sich in

den meisten Fällen um organische Verbindungen mit korrosionsinhibierender Wirkung. Vor allem in Kombination mit Phosphatpigmenten kommen organische Inhibitoren zur Anwendung, da sie die verzögert einsetzende Wirkung der Phosphatpigmente kompensieren (synergistischer Effekt, s. Abbildung 2) [3], [7].

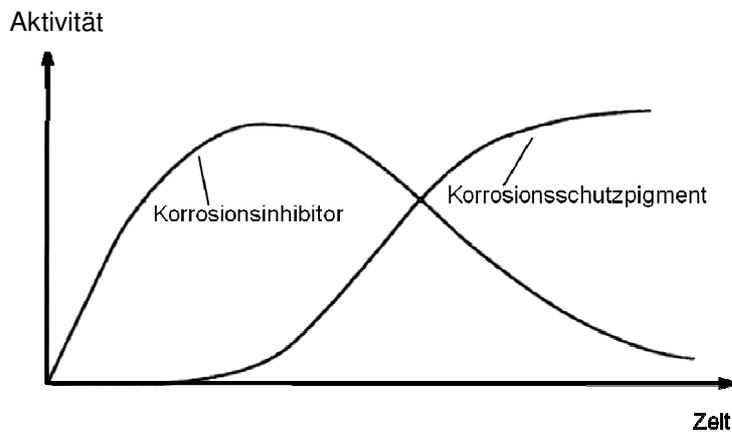


Abbildung 2: Schematische Darstellung des synergistischen Effekts bei Kombination von Korrosionsschutzpigment und Korrosionsinhibitor nach [7]

Dennoch weist Liu [9] darauf hin, dass der Mechanismus des Korrosionsschutzes durch organische Beschichtungen aufgrund des komplexen Aufbaus einer Beschichtung noch viele ungelöste Fragen aufwirft.

3 Hauptteil

Der Hauptteil enthält die Beschreibung der einzelnen Formulierungsmaßnahmen und Untersuchungen entsprechend den im Projektantrag festgelegten Arbeitspaketen (AP).

3.1 Vorbereitende Maßnahmen (AP0)

In der Phase der vorbereitenden Maßnahmen wurde durch die Projektpartner die Vorauswahl von Probeblechen und Lackrohstoffen, v.a. von potenziell geeignet erscheinenden Bindemitteln, Korrosionsschutzpigmenten und Korrosionsinhibitoren konkretisiert. So wurden als Probebleche die Normprüfbleche von Q-Panel R36 gewählt.

3.2 Lackformulierung (AP1)

Dieses Arbeitspaket umfasste die Entwicklung von anwendungsnahen Lackformulierungen auf der Basis von kommerziell verfügbaren Lackrohstoffen. Dazu waren zunächst Klarlacke und Klarlacke mit Korrosionsschutzpigment und Inhibitor herzustellen.

Da die UV-Lacke für diesen Anwendungsbereich mit hohen Bandgeschwindigkeiten von bis zu 150 m/min verarbeitet werden, besteht sehr wenig Zeit zwischen Applikation und Härtung, um ein glattes verlaufen des Lackes auf der Oberfläche zu erzielen. Dem steuert man durch das Erwärmen des Lackmaterials mittels Durchlauferhitzer oder Thermoschläuche auf bis zu 60°C entgegen. Dabei wird die Viskosität so stark reduziert, dass ein guter Verlauf erzielt werden kann. In der Praxis ist bei der Formulierung des UV-Rohrlackes eine Viskosität vor Erwärmung von max. 600 mPas zu erzielen, da höhere Viskositäten zu einem schlechten Verlauf auf den Stahlrohroberflächen führt, was wiederum Korrosionsbildung aufgrund "Berge- und Tälerbildung" fördert.

Die angestrebten Viskositäten können durch den Einsatz von niedrigviskosen Oligomeren und/oder durch einen höheren Reaktivverdünneranteil erzielt werden. Bei hohem Anteil an Oligomer bestimmt dieser die Primäreigenschaften der Formulierung, während bei einem hohen Reaktivverdünneranteil diese die Endeigenschaften maßgeblich mitbestimmen

Aufgrund der hohen Durchlaufgeschwindigkeiten ist bei den in Frage kommenden UV-Lacken eine hohe Reaktivität notwendig. In der Praxis bedeutet dies, dass die formulierten UV-Rohrlacke bei einer Dosis von 150 – 350 mJ/cm² aushärten müssen.

Danach müssen die Rohlacke mechanisch fest sein, da sie im Anschluss gebündelt, gelagert oder transportiert werden.

Die oben genannten Voraussetzungen werden mit den Formulierungen UE 01-0061/, UE 01-0067/0, UE 01-0003/4 und UE 01-0068/0 erfüllt.

3.3 Applikation, UV-Härtung und Ausprüfung (AP2)

Die Lackapplikation erfolgte zunächst unter Laborbedingungen auf definierten Prüfblechen (Q-Panel R-36). Die Modellformulierungen wurden zunächst mittels Handapplikator (Filmziehrakel der Fa. Zehntner) und im weiteren Projektverlauf durch thermisches Spritzen auf die Stahlprüfbleche appliziert, siehe Tab. 1.

Tab. 1: Übersicht zu Aufzieh- und Härtingsbedingungen

	Handapplikation	Spritzapplikation
Aufziehbedingungen	per Rakel NSD: 50 µm	per Roboter T=50°C, p=3,5bar, 1,2mm Düse
Trockenschichtdicke	30-35 µm	
UV-Härtung	Anlage: Fusion, 120W/cm, H-Strahler, v=13m/min	

Es wurden zunächst Klarlack-Rezepturen für die ausschließliche UV-Härtung auf Standardprüfblechen formuliert mit dem Ziel, die Eignung der Bindemittelbestandteile zu differenzieren. Sie stellen eine Grundlage für komplexere Lacksysteme dar. Es war deshalb unverzichtbar, zunächst Klarlacksysteme hinsichtlich ihrer UV-Härtung, Haftung auf Metall, ihrer Flexibilität, der Reflow-Eigenschaften und damit ihrer Eignung als Grundlage für spätere, pigmentierte Systeme zu untersuchen. Eine Auswahl von Knockout-Kriterien bzw. Zielvorgaben ist in Tab. 2 gegeben.

Tab. 2: Erste Bewertungskriterien für Modellformulierungen auf Standardprüfblechen

Prüfung	Zielvorgabe
Messung der Schichtdicke nach DIN EN ISO 2808	TSD: ca. 20-40 µm
Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409	0-1
Pendelhärte nach König nach DIN EN ISO 1522	keine Vorgabe [sec]
Kugelschlagprüfung, Impact und Reverse Impact	Fallhöhe: 70 cm, Fallgewicht: 1 kg keine Beschädigung der Beschichtung
Härte- und Reflowmessungen mittels Nanoindenter	keine Vorgaben

Die o.g. Prüfungen erfolgen i.d.R. ca. 24 h nach der Aushärtung. Systeme, die bereits dieses Entwicklungsstadium nicht überstehen (unzureichende Substrathaftung, zu hohe Sprödigkeit etc.), sind für komplexere, pigmentierte Systeme und für Korrosionsschutzanwendungen vollkommen ungeeignet und sollten deshalb bereits hier ausgeschlossen werden. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der verschiedenen mechanischen Prüfungen dargestellt.

Tab. 3: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor, ohne Füllstoff)

Versuch	TSD [µm]	Gitterschnitt	PH	Impact	Reverse-Impact
		MW	MW	Fallhöhe: 70 cm	
		vor/nach	[sec]	Fallgewicht: 1 kg	
ZV UE-0251-1	30	0/1	22	Kein Schaden	Kein Schaden
ZV UE 0230-0	30-35	1/2	14	Kein Schaden	Kein Schaden
UE 01-0061-0	30-40	0/1	74	Kein Schaden	völlig zerstört
UE 01-0067-0	30-40	0/2	24	Kein Schaden	Kein Schaden
UE 01-0068-0	30	1/1	78	Kein Schaden	1x Risse, 1x Kein Schaden
UE 01-0003/4	30-35	0/0	68	Kein Schaden	Risse

Die Restmengen der Formulierungen wurden im Labor dunkel gelagert und alle zwei bis vier Wochen auf Vergelungseffekte geprüft. Weiterhin wurde die Lagerstabilität der entwickelten Lacke entsprechend ihrem weltweiten Einsatz geprüft. Die Forderung ist, dass sie bei einer Simulation von 60 °C über 8 Wochen stabil sind. Dies konnte bei den Formulierungen erreicht werden.

Zur Bestimmung der Eindringhärte und des E-Moduls der Beschichtung wurden ausgewählte Klarlackformulierungen auf Glasplatten appliziert und mit dem Nanoindenter G200 der Firma Agilent Technologies vermessen. Die Messungen erfolgten im CSM Modus (Continuos Stiffness Measurement), wobei die Diamantpyramide eine Eindringtiefe von max. 5000 nm erreicht hat. In der nachfolgenden Tab. 4 sind die Ergebnisse für die Härtemessungen sowie die E-Modulbestimmung aufgelistet. Es kann gesehen werden, dass die Formulierung

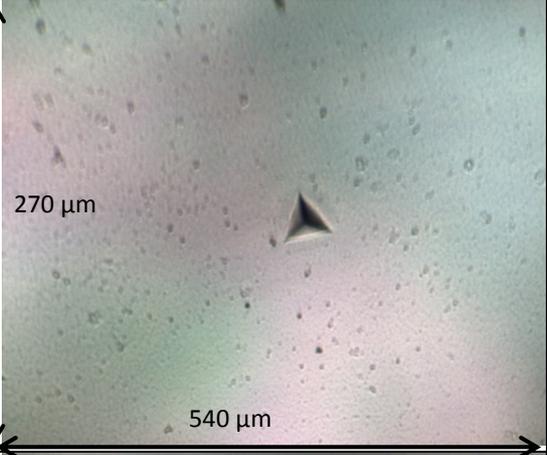
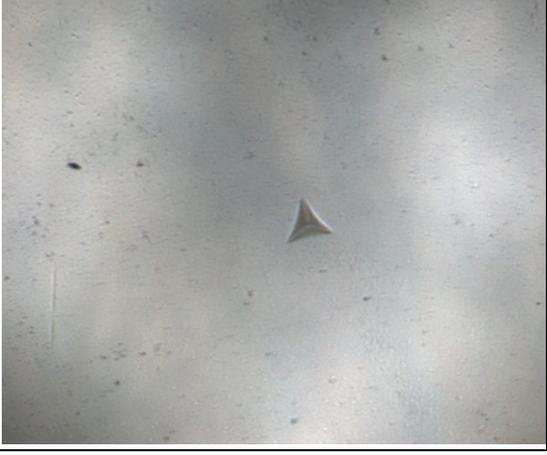
ZVUE-0230-0 die geringste Härte und somit auch den geringsten E-Modul aufweist und die Formulierung UE-01-0068-0 die höchste Härte und somit auch den höchsten E-Modul besitzt. Diese Messungen wurden nach ca. 14 d wiederholt. Bei allen Systemen konnte eine Nachvernetzung bzw. -härtung festgestellt werden.

Tab. 4: Messergebnisse für Härte und E-Modul verschiedener Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor)

Name	Zeitpunkt der Messung	E-Modul [MPa]	Eindringhärte [MPa]
ZVUE-0230-0	Ausgangswert	1428	8
	nach 14d	2034	18
UE-01-0068-0	Ausgangswert	3253	136
	nach 14d	3560	158
UE-01-0067-0	Ausgangswert	2196	38
	nach 14d	2692	58

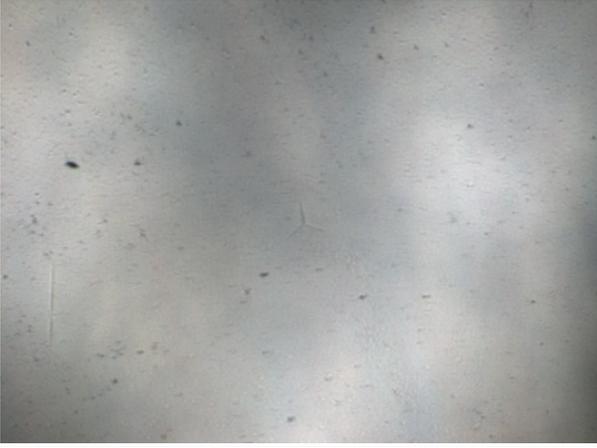
In Tab. 5 sind in zusammenfassender Darstellung die Reflow-Eigenschaften des jeweiligen Lacksystems in Abhängigkeit von der Zeit gegenübergestellt. Die härteren Lackfilme (z.B. UE-01-0068-0) zeigen einen geringeren Eindruck als die weicheren Lackfilme (z.B. ZV UE-0230-0) nach 0,5 min. Demzufolge hat auch das Lacksystem ZV UE-0230-0 das stärkste Reflow-Verhalten.

Tab. 5: Zeitliche Gegenüberstellung der Reflow-Messungen mittels Nanoindenter an verschiedenen Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor)

	Aufnahme nach	
	ca. 0,5 min	ca. 100 min
ZV UE-0230-0		
UE-01-0068-0		
UE-01-0067-0		

In Tab. 6 sind die Pyramiden-Eindrücke nach einer Zeit von 4 Tagen dargestellt. Bei Probe ZV UE-0230-0 und UE-01-0067-0 sind keine Eindrücke mehr erkennbar.

Tab. 6: Gegenüberstellung der Reflow-Messungen an verschiedenen Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor) mittels Nanoindenter nach 4d

	Aufnahme nach 4 d	
ZV UE-0230-0		
UE-01-0068-0		
UE-01-0067-0		

Zu den ausgewählten Formulierungen wurden nun Korrosionsschutzpigmente sowie Inhibitor zugegeben. Die Prüfergebnisse der mechanischen Tests sind in Tab. 7 aufgelistet. Alle Systeme besitzen eine geringere Härte als ohne Korrosionsschutzpigmente. Auch ist auch der Wert für die Haftung auf dem Untergrund (Gitterschnitt-Prüfung) schlechter als ohne Korrosionsschutzpigment.

Tab. 7: Prüfergebnisse der Klarlackformulierungen (mit KS-Pigment, ohne Inhibitor)

Versuch	TSD [μm]	Gitterschnitt	PH	Impact	Reverse-Impact
		MW	MW	Fallhöhe: 70 cm	
		vor/nach	[sec]	Fallgewicht: 1 kg	
UE 01-0061-0 mit KS-Pigment	40	1/2	54	Risse	völlig zerstört
UE 01-0068-0 mit KS-Pigment	38	0/2	53	Risse	Risse
UE 01-0003/4 mit KS-Pigment	30-40	0/2	40	Kein Schaden	Kein Schaden

Mittels Nanoindenter wurden auch an diesen Systemen der E-Modul sowie die Eindringhärte bestimmt, siehe Tab. 8. Bei diesen Messungen zeigte sich ebenfalls, dass alle Systeme eine vielfach geringere Härte besitzen. Demzufolge ist auch die Nachvernetzung nicht so stark ausgeprägt wie ohne Pigment.

Tab. 8: Messergebnisse für Härte und E-Modul verschiedener Klarlackformulierungen (mit KS-Pigment, ohne Inhibitor)

Name	Zeitpunkt der Messung	E-Modul [MPa]	Eindringhärte [MPa]
UE-01-0061-0 mit KS-Pigment	Ausgangswert	2069	58
	nach 14d	2370	73
UE-01-0068-0 mit KS-Pigment	Ausgangswert	2135	72
	nach 14d	2554	96
UE-01-0003/4 mit KS-Pigment	Ausgangswert	1454	30
	nach 14d	1814	47

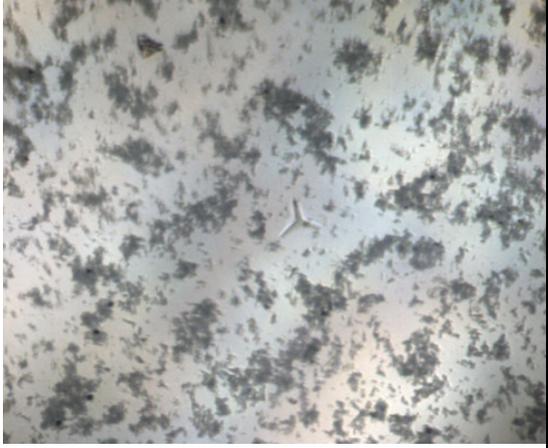
In Tab. 9 sind vergleichend für die Formulierung UE-01-0068-0 mit und ohne Korrosionsschutzpigment die Messergebnisse für die Eindringhärte und den E-Modul angegeben. Es ist erkennbar, dass die Werte von E-Modul sowie Eindringhärte durch die Zugabe von Korrosionsschutzpigmenten deutlich verringert werden.

Tab. 9: Vergleich der Härte von Formulierungen ohne und mit Korrosionsschutzpigment

Name	Zeitpunkt der Messung	E-Modul [MPa]	Eindringhaerte [MPa]
UE-01-0068-0 ohne KS-Pigment	Ausgangswert	3253	136
	nach 14d	3560	158
UE-01-0068-0 mit KS-Pigment	Ausgangswert	2135	72
	nach 14d	2554	96

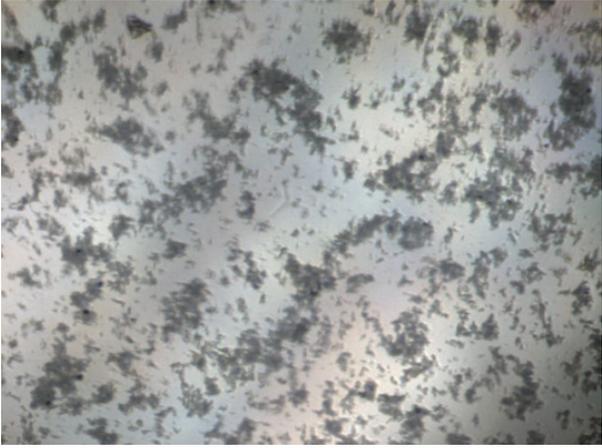
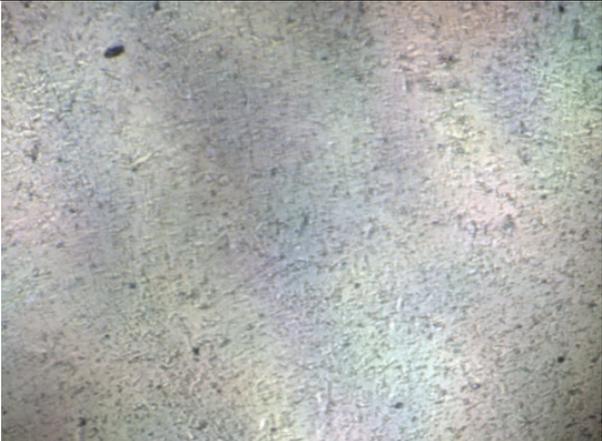
Alle untersuchten Lacksysteme besitzen ein Reflow-Verhalten. In Tab. 10 sind in zusammenfassender Darstellung die Reflow-Eigenschaften des jeweiligen Lacksystems in Abhängigkeit von der Zeit gegenübergestellt.

Tab. 10: Zeitliche Gegenüberstellung der Reflow-Messungen verschiedener Klarlackformulierungen (ohne KS-Pigment, ohne Inhibitor) mittels Nanoindenter

	nach ca. 0,5 min	nach ca. 100 min
UE 01-0061-0 mit KS- Pigment		
UE-01-0068-0 mit KS- Pigment		
UE-01-0003/4 mit KS- Pigment		

In Tab. 11 ist zu sehen, dass alle Formulierungen nach einer Auslagerungszeit von ca. 4 d keinen Eindruck mehr besitzen. Auch die Formulierung UE-01-0068-0 mit KS-Pigment besitzt im Vergleich zu UE-01-0068-0 ohne KS-Pigment ein stärkeres Reflow-Verhalten.

Tab. 11: Gegenüberstellung der Reflow-Messungen mittels Nanoindenter nach 4d

	Aufnahme nach 4 d
UE 01-0061-0 mit KS- Pigment	
UE-01-0068-0 mit KS- Pigment	
UE-01-0003/4 mit KS- Pigment	

3.4 Korrosionsuntersuchungen (AP3)

Zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens wurden elektrochemische Impedanzmessungen an ausgehärteten Filmoberflächen (zunächst ohne Korrosionsschutzpigment, ohne Inhibitor, ohne Füllstoff) durchgeführt. Diese sollten erste Abschätzungen zum Korrosionswiderstand der Beschichtung erlauben. In Abhängigkeit von der Immersionsdauer in einem wässrigen Elektrolyten sollen diese Messungen Aussagen zur Beurteilung des Ausmaßes der Wasseraufnahme/ Wasserquellung und des Einflusses auf den Filmwiderstand und die Schichtkapazität liefern. Folgende Versuchsbedingungen wurden gewählt:

- Impedanz-Messsystem: IM6 der Firma Zahner Messtechnik GmbH,
- Amplitude d. sinusförmigen Wechselspannung: 10 mV,
- Elektrolyt: 0,05 M NaCl,
- Immersionsdauer: 0, 2, 5, 8, 10, 15 bis 180 min und 1, 2, 3, 7, 9, 11 und 14d,
- Frequenzbereich: 100 mHz bis 100 KHz

In Abhängigkeit von der Immersionsdauer des wässrigen Elektrolyten wurde von den Systemen UE 01-0061-0, UE 01-0068-0, und UE 01-0003/4 der Schichtwiderstand zur Beurteilung des Ausmaßes der Wasseraufnahme/ -quellung herangezogen.

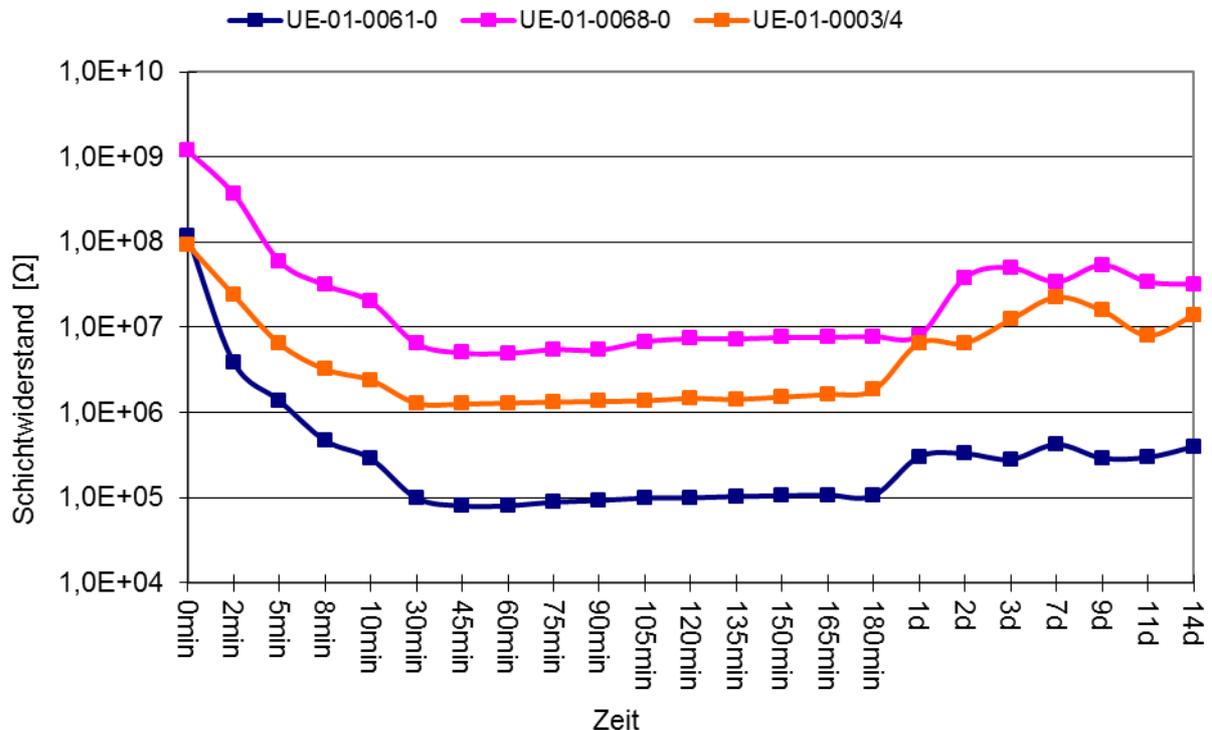


Abbildung 3: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit 3 ausgewählte Formulierungen ohne Korrosionsschutz-Pigment, ohne Inhibitor

Es wird ersichtlich, dass das System UE 01-0068-0 über den gesamten Messzeitraum den höchsten Schichtwiderstand besitzt. Bei allen Systemen sinkt der Schichtwiderstand in den ersten 30 Minuten um 2-3 Zehnerpotenzen. Nach einer Immersionsdauer von 1 d steigt bei allen Systemen der Schichtwiderstand aufgrund von Korrosionsprodukten auf der Messfläche wieder an.

In der nachfolgenden Abbildung 4 bis Abbildung 6 sind die Schichtwiderstände in Abhängigkeit von der Zeit für die Formulierung mit und ohne Korrosionsschutzpigment sowie Inhibitor dargestellt. Es wird deutlich, dass die Zugabe von Korrosionsschutzpigment lediglich bei der Formulierung UE 01-0061-0 einen Einfluss hat. Bei der Formulierung UE 01-0068-0 und UE 01-0003/4 ist keine Verbesserung im Schichtwiderstand ersichtlich. Bei allen Formulierungen ist weiterhin eine starke Wasseraufnahme der Beschichtung in den ersten 30 min Immersionszeit zu beobachten.

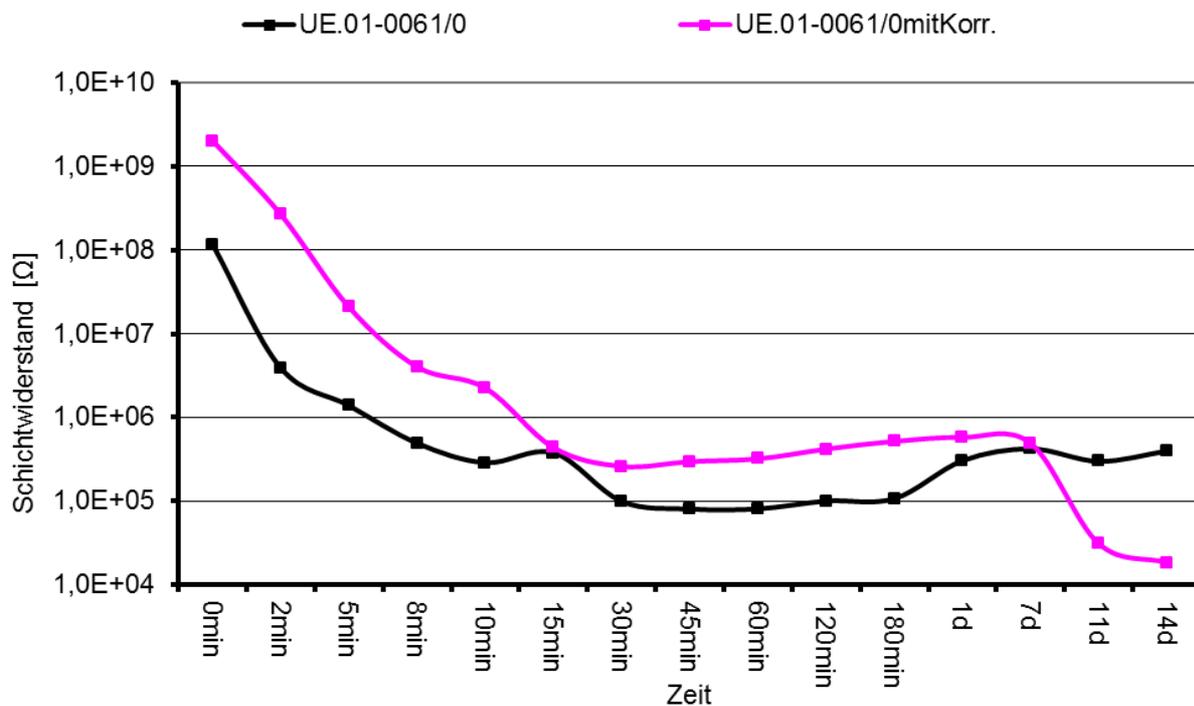


Abbildung 4: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0061-0 ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor

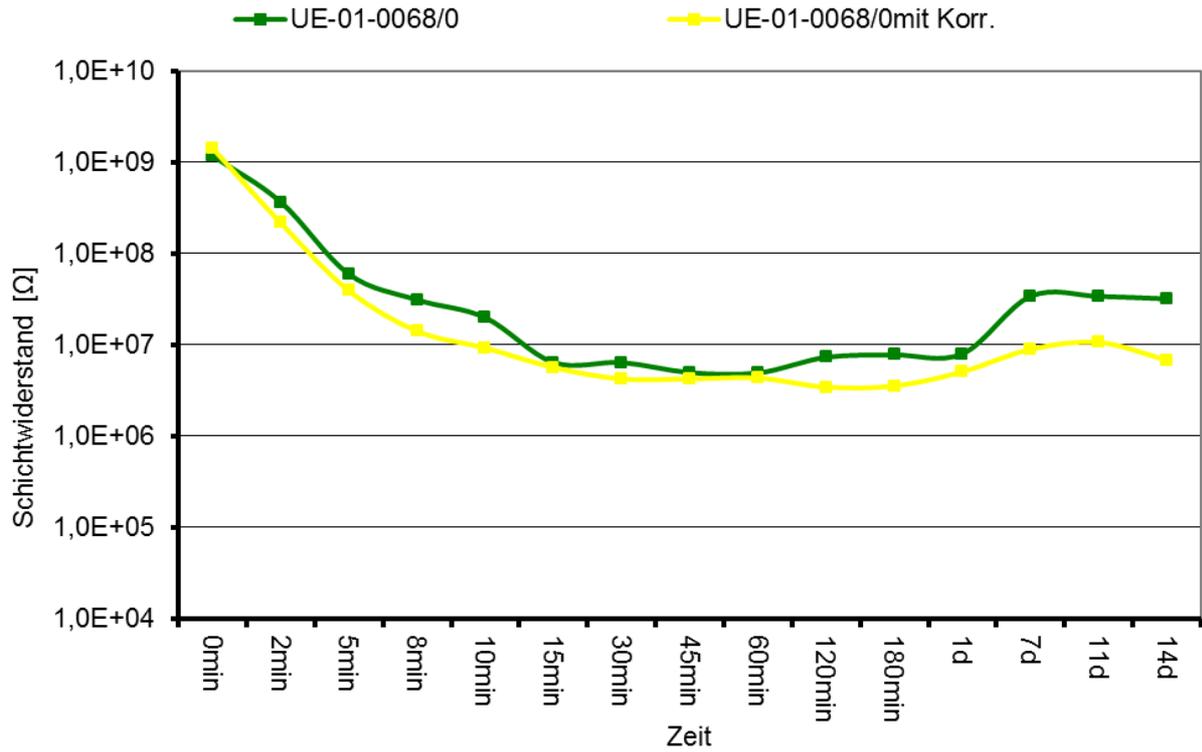


Abbildung 5: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0068-0 ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor

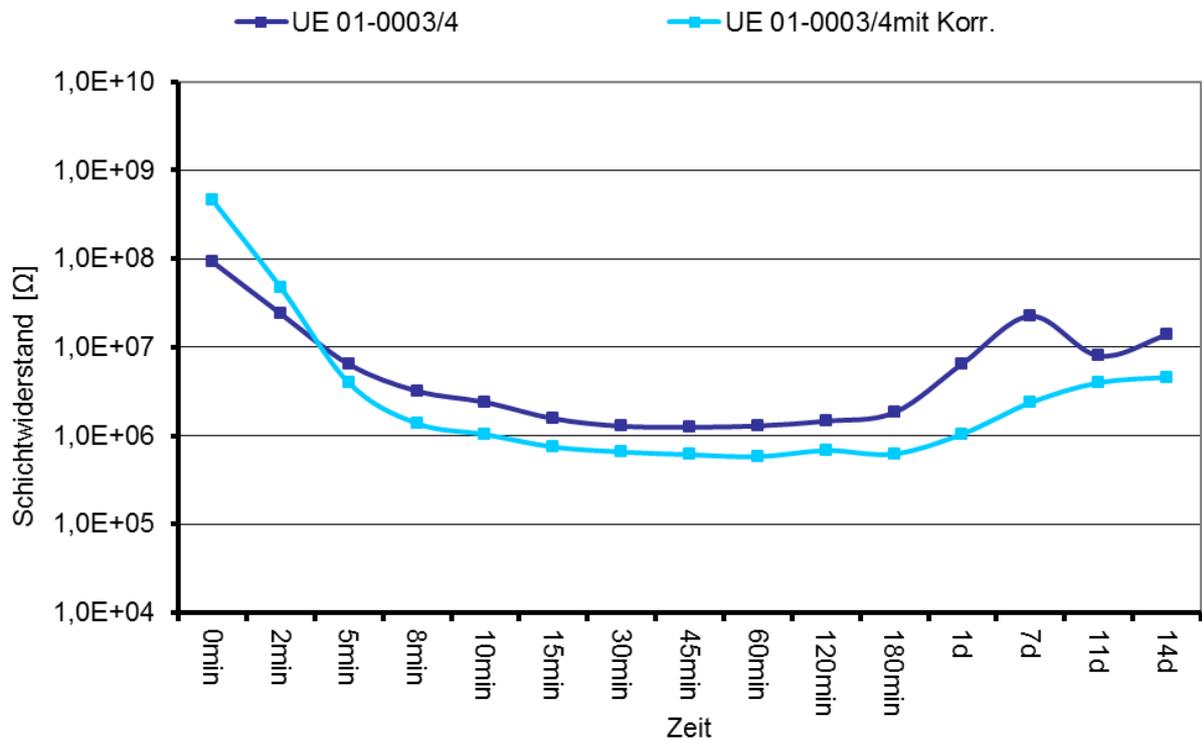


Abbildung 6: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für die Formulierung UE-01-0003/4 ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor

In Abbildung 7 ist der Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Immersionszeit für alle Formulierungen dargestellt. Es ist zu ersehen, dass die Formulierung UE-01-0068-0 ohne Korrosionsschutz-Pigment und Inhibitor den höchsten Schichtwiderstand über den gesamten Untersuchungszeitraum besitzt. Die Zugabe von Korrosionsschutzpigmenten und Inhibitoren bewirken keine weitere Verbesserung.

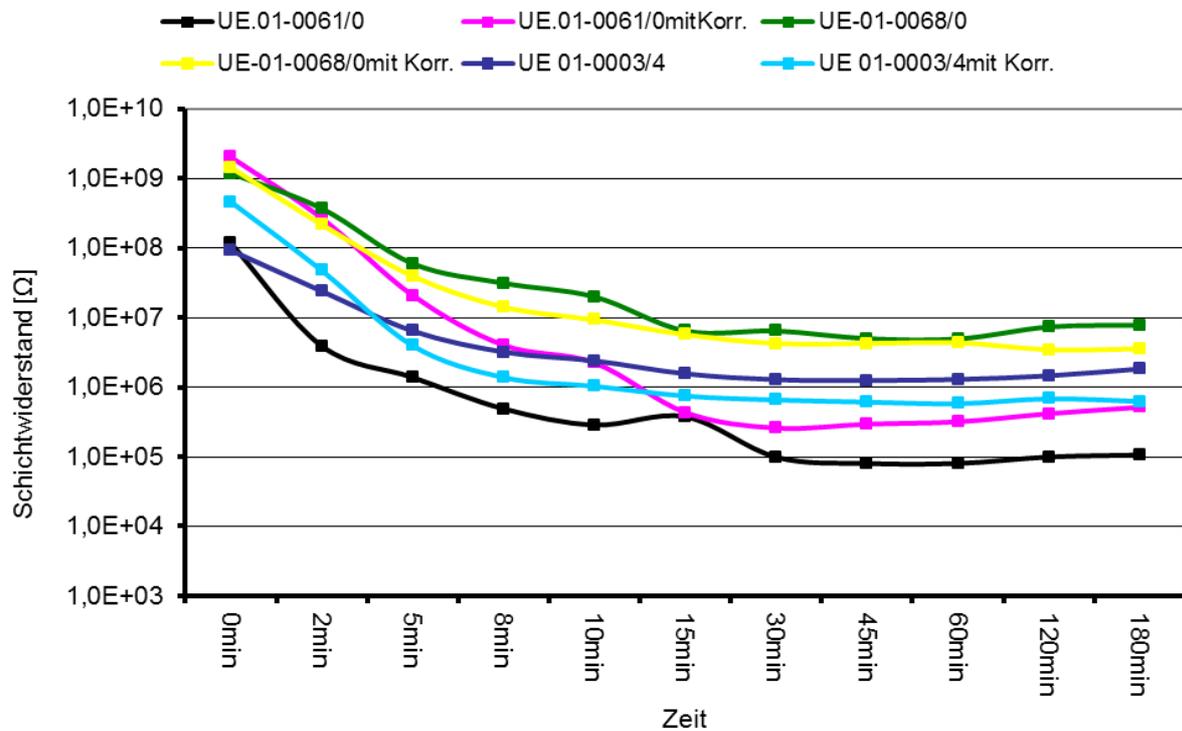


Abbildung 7: Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Zeit für alle Formulierungen ohne und mit Korrosionsschutz-Pigment sowie Inhibitor

In Abbildung 8 sind die mit der Formulierung UE 01-0061-0, UE 01-0068-0, und UE 01-0003/4 (ohne Korrosionsschutzpigment, ohne Inhibitor) und in Abbildung 9 die gleichen Formulierungen (mit Korrosionsschutzpigment, mit Inhibitor) beschichteten Bleche nach 14d Immersionszeit und anschließender Impedanzmessung zu sehen. Hieraus wird deutlich, dass die beschichteten Bleche ohne Korrosionsschutzpigment und ohne Inhibitor geringere Korrosionserscheinungen aufweisen als jene mit Korrosionsschutzpigment und mit Inhibitor.



Abbildung 8: Beschichtete Probebleche ohne Korrosionsschutzpigment und ohne Inhibitor nach 14d Immersionszeit und anschließender Impedanzmessung

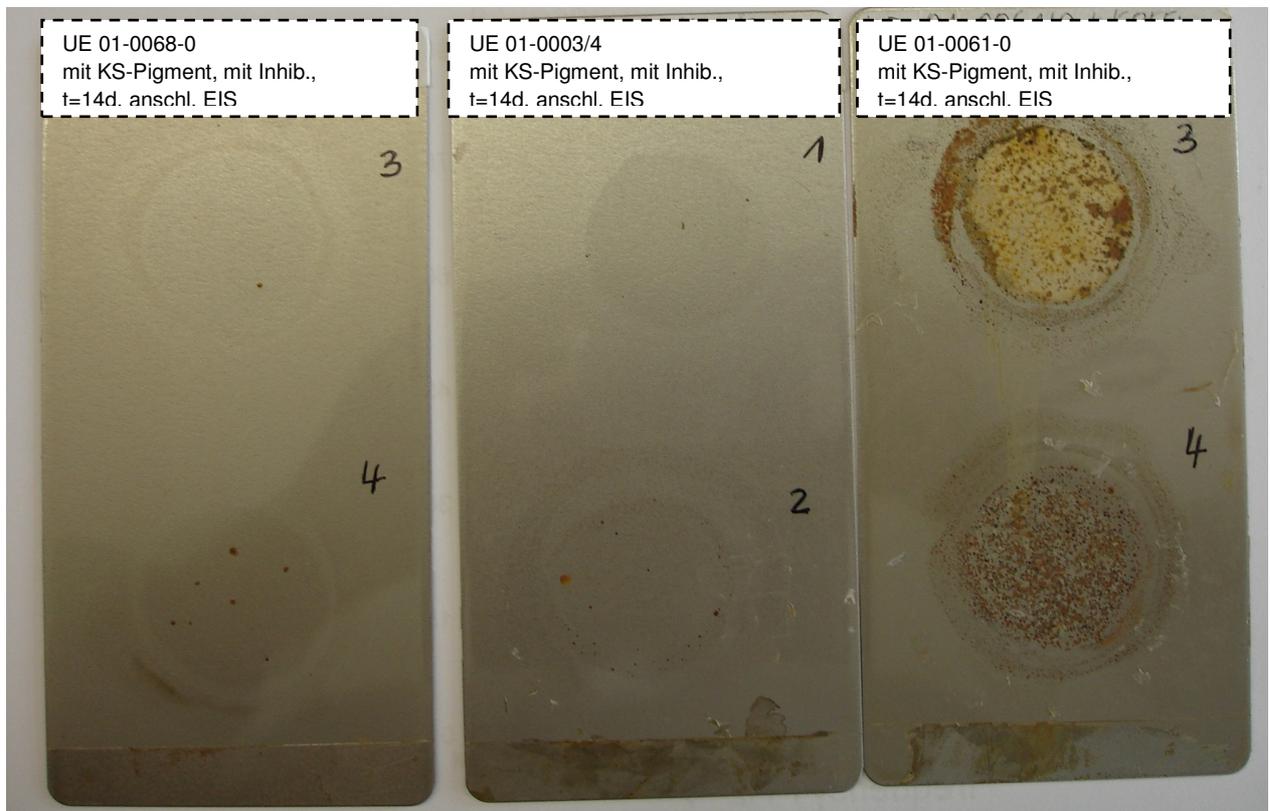


Abbildung 9: Beschichtete Probebleche mit Korrosionsschutzpigment und mit Inhibitor nach 14d Immersionszeit und anschließender Impedanzmessung

3.5 Korrosionsprüfungen (AP4)

Zur Validierung ausgewählter Lacksysteme werden Korrosionsschnelltests durchgeführt. Zu den eingesetzten Tests gehören der neutrale Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227) und der Kondenswassertest (DIN EN ISO 6270-2). Nach den Korrosionstests erfolgt eine Bewertung der Korrosionsproben über genormte Verfahren nach DIN EN ISO 4628 Teil 1 bis 10. Nach 240 h Salzsprühnebeltest soll die Unterwanderung am Ritz <2 mm sein und der Blasengrad m0g0 betragen. Ergänzend zu den Korrosionsschnelltests sollen Auslagerungsversuche erfolgen, um die Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtungssysteme realitätsnah prüfen zu können. Dazu gehört die verschärfte Prüfung der beschichteten Proben durch die Lagerung in einer 3 %-igen NaCl-Lösung über einen Zeitraum von 240 h. Nach dieser Belastung darf es zu keiner Blasenbildung, Korrosion oder anderen Veränderungen der Oberfläche kommen.

Im Rahmen des Projekts wurde ein Oligomerscreening durchgeführt. Dabei wurden die Bindemittelgruppen Urethanacrylate, Epoxyacrylate unmodifiziert und modifiziert sowie Polyesteracrylate und Full Acrylics untersucht.

Urethanacrylate zeigten bei der Untersuchung die beste Performance hinsichtlich Haftung und Flexibilität (Impact Test). Sie zeigten jedoch in der Salzsprühnebeltestbeständigkeit schlechtere Ergebnisse als die Epoxyacrylate. Zudem sind diese Produkte von der Preisseite im oberen Segment angesiedelt, was keinen Einsatz als Alleinbindemittel zulässt. Weiterhin ist die Reaktivität deutlich geringer als bei den Epoxyacrylaten.

Die unmodifizierten Epoxyacrylate zeigten zwar einen guten Korrosionsschutz, aber eine zu hohe Viskosität und eine nicht ausreichende Lagerstabilität. Aufgrund des für diese Produktkategorie typischen Anteils an freien Epoxidgruppen kam es bei der Überprüfung der Lagerstabilitäten zu einer deutlichen Viskositätserhöhung bzw. zur Gelierung der daraus formulierten UV-Rohrlacke. Ursache hierfür ist die Verwendung von sauren Haftvermittlern in den Metallformulierungen, die zur Erzielung einer Haftung auf Stahluntergrund unabdingbar sind.

Modifizierte Epoxyacrylate wie z.B. fettsäuremodifizierte Typen zeigten gleichwertige Ergebnisse im Korrosionsschutz, höhere Flexibilitäten und bessere Haftungseigenschaften gegenüber den unmodifizierten Epoxyacrylaten.

Die Härte und Reaktivität war bei den modifizierten Epoxyacrylaten zwar etwas geringer als bei den unmodifizierten Epoxyacrylaten, aber besser als bei den getesteten Urethanacrylaten und Full Acrylics.

Bei den Polyesteracrylaten wurden beträchtliche Unterschiede in der Salzsprühnebeltestbeständigkeit festgestellt. Von den ca. 40 geprüften Polyesteracrylaten zeigten nur 2-3 Typen gute bis sehr gute Ergebnisse im Salzsprühnebeltest.

Hinsichtlich der Lagerstabilität zeigten die 2-3 Typen deutliche Vorteile gegenüber den modifizierten Epoxyacrylaten. Bei Ofenalterung 60°C kam es bei den daraus formulierten UV-Rohrlacken nur zu einer Viskositätserhöhung von 10 %, während dieselbe Formulierung basierend auf ein modifiziertes Epoxyacrylat eine Viskositätserhöhung von 40 % zeigte.

Mit den Full Acrylics als Alleinbindemittel konnten keine ausreichenden Salzsprühnebelbeständigkeiten erzielt werden, da es bereits nach kurzer Zeit zur Rostbildung kam. Die Beständigkeit der Epoxyacrylate und Polyesteracrylate war hingegen um ein Vielfaches besser, siehe Abbildung 10.

Die Produktkategorie der Full Acrylics ist jedoch als Kombinationsbindemittel sehr interessant, da sie die Haftung auf Stahl und die Flexibilität deutlich erhöht, wodurch auch Bindemittel mit schlechter Metallhaftung für Formulierungen in Frage kommen können, die bisher verworfen wurden.

Bei Kombinationen mit Epoxyacrylaten und Polyesteracrylaten konnte die Haftung von ursprünglich Gitterschnitt Gt 5 auf Gt ≤ 1 verbessert werden, ohne großen Einfluss auf die Salzsprühnebelbeständigkeit zu haben.

Auch beim Impacttest wurde eine deutliche Verbesserung nach Zusatz von Full Acrylics festgestellt.

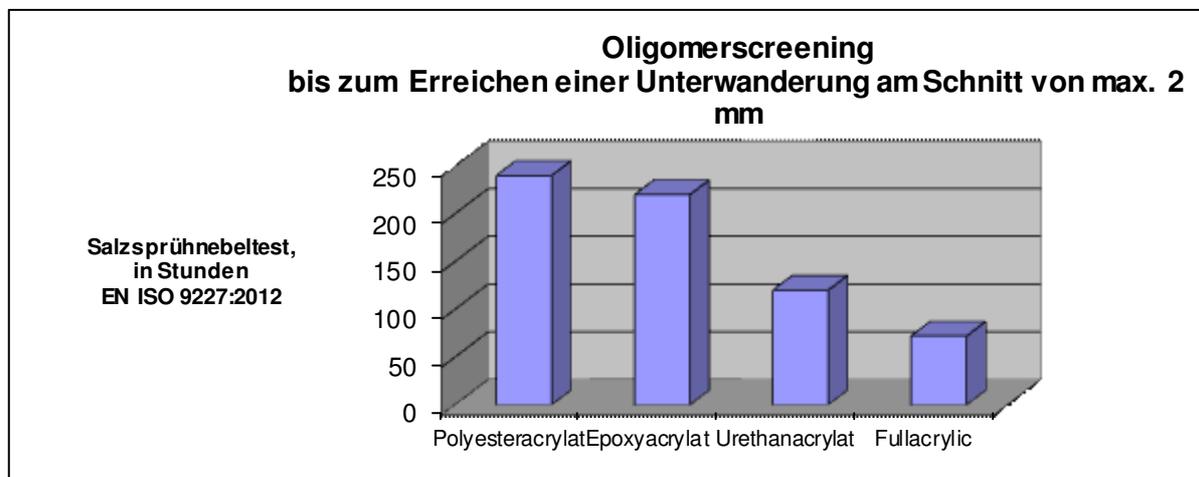


Abbildung 10: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest von verschiedenen Oligomeren

Neben den Oligomeren wurden auch Monomere unterschiedlicher Funktionalität und Polarität getestet.

Dabei zeigte sich, dass bei der Verwendung von Monomeren mit einer Funktionalität von >4 bereits bei einer Zusatzmenge von 10 % ein negativer Einfluss auf die Haftung festzustellen war. So veränderte sich die Haftung von Gitterschnitt Gt 1 auf Gt 3-4.

Von den difunktionellen Produkten zeigte HDDA die stärkste Verdünnungswirkung und die beste Wasserfestigkeit. Aufgrund der zunehmenden Versprödung des gehärteten Lackfilms bei höherer Dosierung ließen sich von den difunktionellen Monomeren nur Mengen im niederen zweistelligen Bereich verwenden.

Die monofunktionellen Verdünner zeigen eine zum Teil starke Viskositätsreduzierung und beträchtlichen Einfluss auf die Salzsprühtestbeständigkeit, Haftung und Flexibilität. Obwohl z.B. Tridecylacrylat sehr unpolar ist, verursacht es ein schlechtes Ergebnis im Salzsprühnebeltest. Ursache hierfür ist vermutlich die geringe Reaktivität des Monomers, da der Lackfilm nach Härtung noch eine beträchtliche Klebrigkeit aufwies. Dies zeigte sich auch bei Isobornylacrylat, dass, obwohl es die höchsten T_g (Glasübergangstemperatur) unter den getesteten monofunktionellen Monomeren hat, eine schlechte Salzsprühtestbeständigkeit zeigte. Die besten Ergebnisse werden mit dem Monomer Phenoxyethylacrylat erzielt, welches sowohl stark viskositätssenkend ist als auch den besten Korrosionsschutz aufweist, siehe Abbildung 11.

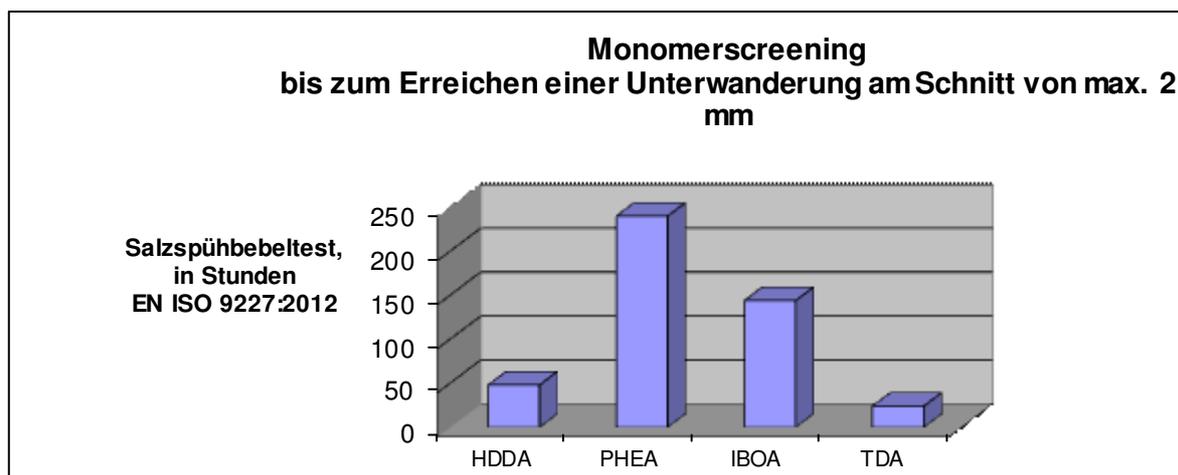


Abbildung 11: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest von verschiedenen Monomeren

Im Rahmen des Projektes wurden auch verschiedene Korrosionsschutzpigmente sowie Inhibitoren getestet. Neben Zinkphosphaten (modifiziert und unmodifiziert) wurden noch Zinkborate, Calciumphosphate und Calciumsilikate getestet. Alle geprüften nicht modifizierten und modifizierten Zinkphosphate, Calciumphosphate sowie die getesteten Zinkborate schieden neben einer teils schlechten Lagerstabilität aufgrund Ihrer negativen Ergebnisse im Salzsprühnebeltest aus.

Es zeigte sich, dass die Salzsprühnebeltestbeständigkeit teils deutlich schlechter war als bei der Referenzprobe ohne Korrosionsschutzpigment. Bei den Calciumsilikaten war das Ergebnis deutlich besser. Hier konnten teils vergleichbare Ergebnisse wie bei der Referenzprobe festgestellt werden, teils aber auch schlechtere Ergebnisse im Salzsprühnebeltest, siehe Abbildung 12.

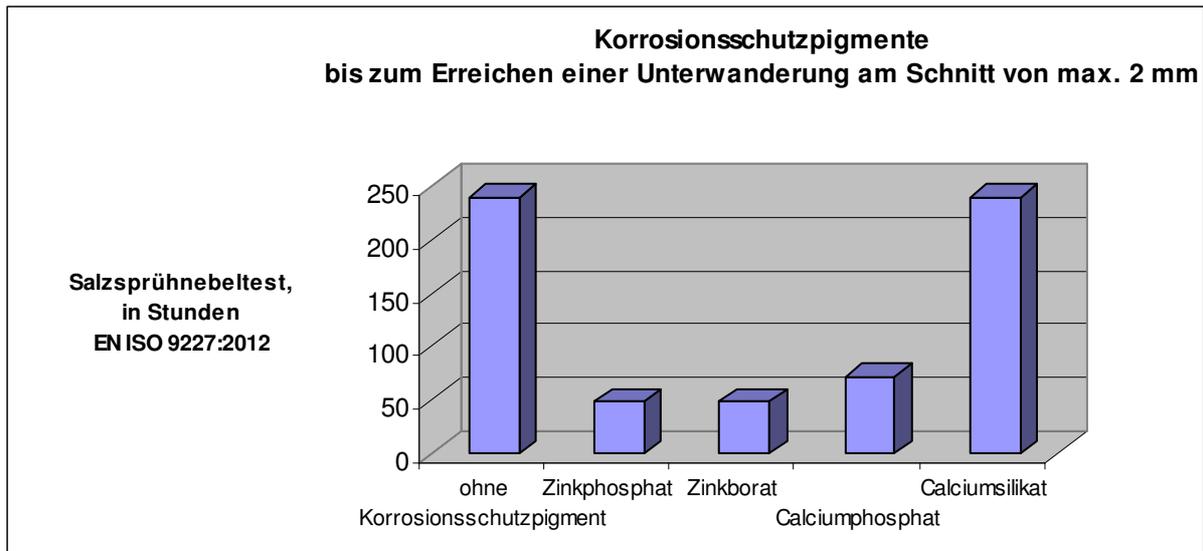


Abbildung 12: Ergebnisse nach dem Salzsprühnebeltest unter Einbezug verschiedener Korrosionsschutzpigmente

Der Einfluss von verschiedenen Haftvermittlern auf die Eigenschaften Korrosionsschutz und Lagerstabilität wurden ebenfalls untersucht. Von den geprüften Haftvermittlern auf Basis Phosphorsäureester, Sulfonsäureester und acrylfunktionelle Phosphorsäureester kommen nur letztere für den Einsatz in radikalisch härtenden UV-Lacken in Frage, um eine ausreichende Haftung auf Metalluntergründen zu gewährleisten. Mit den reinen Phosphorsäure- und Sulfonsäureestern konnte keine Haftung auf Stahl erzielt werden, siehe Abbildung 13.

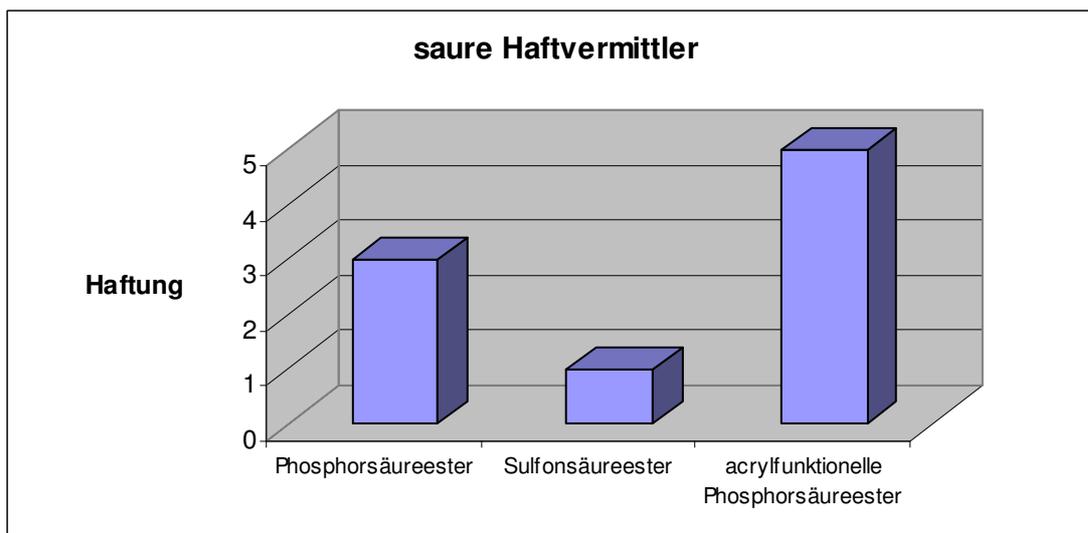


Abbildung 13: Einfluss saurer Haftvermittler auf die Haftung (Gt-Kennwert)

Hinsichtlich der geprüften acrylfunktionellen Phosphorsäureester ist festzustellen, dass das Optimum der Dosierung zwischen 5% und 10% liegt.

4 Fazit

Das Gesamtziel dieses Projektes bestand in der Entwicklung von Modellformulierungen für umweltfreundliche, lösemittelfreie UV-härtende Lacke, die trotz geringer Schichtdicken einen temporären Korrosionsschutz auf verschmutzten Stahlbauteilen leisten können.

Aus dem Projekt sind erste lösemittelfreie UV-härtende Modellformulierungen für Korrosionsschutzlacke auf Basis von kommerziell verfügbaren Lackrohstoffen hervorgegangen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse hinsichtlich UV-Härtung, Haftung auf Metall, Flexibilität, Sprödigkeit, Härte, Reflow-Eigenschaften sowie elektrochemische Impedanzmessungen haben gezeigt, dass temporärer Korrosionsschutz durch UV-härtende Beschichtungsmaterialien eine anspruchsvolle Aufgabe ist, aber nicht unmöglich, zumindest nicht auf Q-Panel Stahlblechen.

Aufgrund der hohen Nachfrage nach lösemittelfreien UV-härtenden Korrosionsschutzlacken erscheint es als großer Fortschritt, erste Modellformulierungen mit entsprechendem Eigenschaftsprofil für Stahlbleche entwickelt zu haben. Problematisch ist immer noch die Haftung dieser Lacksysteme nach Zugabe von Korrosionsschutzpigmenten bzw. Inhibitoren auf den Q-Panel-Stahlblechen. Dies wird vor allem damit begründet, dass sich zahlreiche Pigmente häufig negativ auf den Vernetzungsgrad der Lackbindemittel auswirken können.

Die aus dem Projekt resultierenden UV-Lacke zeigen gegenüber derzeit verfügbaren UV-Lacken für den temporären Korrosionsschutz deutliche Vorteile hinsichtlich der Korrosionsschutzbeständigkeit. So werden mit den aus dem Projekt resultierenden UV-Lacken Korrosionsschutzbeständigkeiten von mind. 240 h Salzsprühtest und 240 h Kondenswasser-Konstantklima erfüllt, während mit derzeitigen Serienlacken nur ca. 96 h Salzsprühtest bei Trockenschichtdicken von ca. 30 μm , auf Normuntergrund Q-Paneel, erfüllt werden.

Mit marktüblichen lösemittelhaltigen Systemen werden in der Praxis bis zu 48 h Salzsprühtestbeständigkeit erzielt, dies jedoch bei einem Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) von ca. 65 % im Verarbeitungszustand.

Damit bieten die lösemittelfreien UV-Lacke, aufgrund des Festkörperanteils von 100% nicht nur den Vorteil der vollkommenen Eliminierung von flüchtigen, organischen Bestandteilen (VOC), sondern auch einen Ratio Effekt im Materialverbrauch, da fast das gesamte daneben gespritzte Lackmaterial recycelt werden kann. In der Praxis werden hier Ausbeuten von ca. 97% erzielt.

Ein weiterer positiver Umwelteffekt ist ein deutlich geringerer Energieverbrauch bei der Aushärtung der Beschichtungen gegenüber lösemittelhaltigen Systemen.

Die UV-Lacke für den temporären Korrosionsschutz benötigen aufgrund ihrer hohen Reaktivität lediglich 0,5 s zur Aushärtung.

Der im Projekt geleistete Aufwand war erforderlich und angemessen. Die durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen ermöglichten eine schnellere und effizientere Rohstoffauswahl. Hiermit konnte Mehraufwand bei der Ausarbeitung und Prüfung von Rezepturreihen wieder ausgeglichen werden.

Es besteht wesentliches Interesse, die Arbeiten fortzuführen, da nun erste Ergebnisse dahingehend vorliegen, dass UV-Lacksysteme einen verlässlichen Korrosionsschutz bei ausreichender Haftung erzielen können.

Das Ziel des Projektvorhabens wurde erreicht, soweit es Klarlackformulierungen ohne Korrosionsschutzpigment und Inhibitor auf Q-Panel-Stahlblechen anbetrifft.

5 Literaturverzeichnis

- [1] **Göllner, J.:** "Corrosion", aus: "Springer Handbook of Mechanical Engineering", Herausgeber: Grote, K.-H., Springer, Berlin Heidelberg, 2009, S. 141-157
- [2] "Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten „VdL-Richtlinie Bautenanstrichstoffe“, VdL-RL 01, 3. Revision Juni 2004
- [3] **Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P.:** "Lehrbuch der Lacktechnologie", Vincentz Verlag, Hannover, 1998
- [4] **Christ, U.:** "Kurzzeittests zur Prüfung des Korrosionsschutzvermögens von organischen Beschichtungen - Möglichkeiten und Grenzen", 4. Korrosionsschutz-Symposium, 25.-27. Mai 2011
- [5] **Schick, J.-P.:** "Korrosionsschutz mit wäßrigen Lacksystemen", Band 530, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [6] **Peters, U.:** "Korrosionsschutz durch organische Beschichtung - Ein praxisorientierter Leitfaden nach DIN 55928", Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1994
- [7] **Kirmaier, L.:** "Gemeinsam dem Rost getrotzt", Farbe und Lack, 115. Jahrgang (2009) 4, S. 120-123
- [8] **Kaiser, W.-D.; Schulz, W.-D.:** "Organische Beschichtungen", aus: "Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen Teil II: Korrosionsschutz", Herausgeber: TAW-Verlag, Wuppertal, 1997, S. 245-339
- [9] **Liu, W. M.:** "Beurteilung der Wirkungseffizienz von Korrosionsschutzpigmenten in Beschichtungen", Materials and Corrosion, 49 (1998) S. 576-584