



Die Barriere macht den Unterschied

Optimierte Sol-Gel-Beschichtung für Perlglanzpigmente verbessert deren Anwendungseigenschaften und Beständigkeiten

Michael Jäger und Ulrich Schmidt*, Velden

Aluminiumpigmente mit einer nach dem Sol/Gel-Verfahren aufgetragenen nanoskaligen Silikat-Nachbeschichtung zeigen bekanntlich eine exzellente Wetter- und Chemikalienbeständigkeit. Diese Technologie stellt auch eine ideale Plattform für die Verbesserung der Beständigkeit von nichtmetallischen Perlglanz-Effektpigmenten dar.

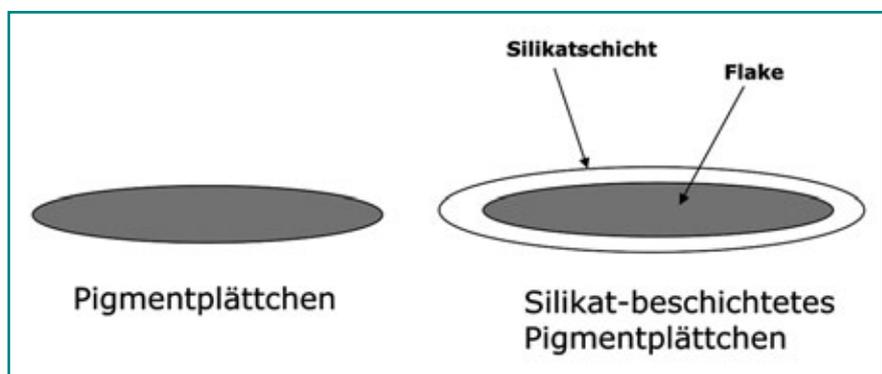
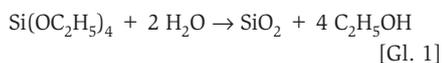


Abb. 1: Sol/Gel-Beschichtung von Effektpigmenten

Durch Aufbringen einer kompakten Silikatschicht auf die Oberfläche plättchenförmiger Aluminiumpigmente nach dem Sol/Gel-Verfahren in alkoholischer Phase erhält man Pigmente mit hervorragenden Eigenschaften für die Anwendung dieser Pigmente in wasserverdünnbaren Lacksystemen (Abb. 1).[1]

Im Verlauf des Beschichtungsprozesses bildet sich eine dichte nanoskalige Silikatschicht an der Oberfläche der Aluminiumpigmente gemäß folgender Gleichung aus:



Auf Grund der Barrierewirkung, die durch die homogene Silikateinkapselung erzeugt wird, weisen diese Produkte ausgezeichnete Gasungsstabilität und hohe Beständigkeit gegen aggressive Medien auf [2]. Nach patentiertem Verfahren kann eine zusätzliche organische Oberflächenbelegung aufgebracht werden, die eine optima-

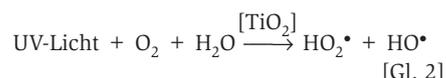
le Kompatibilität zu diversen marktrelevanten Lacksystemen gewährleistet [3].

Photoaktivität von Perlglanzpigmenten

Perlglanz- und Metalleffektpigmente gehören zu der Klasse plättchenförmiger Effektpigmente. Während Metalleffektpigmente als kleine Spiegel wirken und Licht gerichtet reflektieren [4], beruht der Effekt von transparenten Perlglanzpigmenten auf der Mehrfachbrechung des Lichtes an dünnen Metalloxidschichten. Die wichtigste Gruppe von Perlglanzpigmenten wird hergestellt durch Beschichten von natürlichen Glimmerplättchen mit Titandioxid [5].

Im Gegensatz zu Aluminiumpigmenten sind TiO_2 -beschichtete Glimmerpigmente chemisch inert gegenüber verdünnten Säuren und Laugen und somit korrosionsbeständig [6]. Die Metalloxidschicht besteht aus TiO_2 -Kristalliten, die aufgrund ihrer Halbleitereigenschaften eine gewisse Photoaktivität aufweisen. Bei Einwirkung von UV-Licht entstehen im TiO_2 -Kristallgitter Elektronenlochpaare, die in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser die Bildung

freier Radikale an der Pigmentoberfläche katalysieren können (Gl. 2) [7,8]:



Die Hydroperoxid- und Hydroxylradikale reagieren mit der Bindemittelmatrix, wodurch es zu Abbaureaktionen und Schädigungen des Lackfilms kommt (z.B. Kreidung) [7, 8].

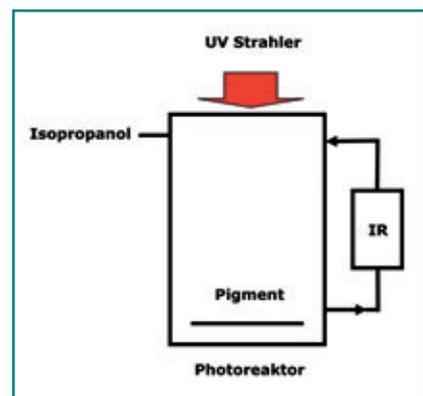


Abb. 2: Gasphasenphotoreaktor

* Korrespondierender Autor.
Kontakt:
Dr. Ulrich Schmidt
Eckart GmbH & Co. KG
Werk Günterstal
D-91235 Velden
Tel.: +49 9152 77-4821, Fax: +49 9152 77-4819
ulrich.schmidt@altana.com



In Abwesenheit von Sauerstoff, z.B. bei geringer Permeabilität der Bindemittelmatrix, tritt ein anderer Mechanismus auf. Durch partielle Reduktion bilden sich im Kristallgitter Ti^{3+} -Zentren, die eine charakteristische Eigenfärbung aufweisen – ein Vorgang, der in der Praxis als Vergrauung bekannt ist. Der Grad der Verfärbung wird als Kriterium zur Beurteilung der Lichtechtheit von Pigmenten genutzt [8].

Daher müssen TiO_2 -beschichtete Perlglanzpigmente, die in der Anwendung der Bewitterung ausgesetzt sind, mit einer speziellen Nachbeschichtung versehen werden.

Durch das im Folgenden beschriebene Sol/Gel-Beschichtungsverfahren erhält man Perlglanzpigmente, die sich durch exzellente Licht- und Wetterbeständigkeit auszeichnen [9].

Prinzip der Sol/Gel-Einkapselung

Die Sol/Gel-Einkapselung von Aluminiumeffektpigmenten mit einer Silikatschicht führt zu Produkten mit hoher Korrosionsbeständigkeit, da durch die Barrierewirkung die Migration von Wasser oder anderen korrosiven Stoffen an die Pigmentoberfläche verhindert wird [2].

Mit einer kompakten Silikatnachbeschichtung versehene Perlglanzpigmente sollten daher eine verbesserte Wetterbeständigkeit aufweisen, weil die Radikalbildung gemäß Gl. 2 durch die Barrierewirkung ebenfalls unterdrückt wird.

Neben dem Barriere-Effekt wurde ein weiterer Schutzmechanismus, die so genannte „Oberflächenrekombination“, untersucht [10]. Das Pigment wird mit einer Verbindung beschichtet, deren Kationen zwei leicht zugängliche Oxidationsstufen aufweisen (z.B. Ce(III)/Ce(IV)-Redoxsystem). Wie in der Literatur beschrieben wirken diese Kationen als Rekombinationszentren und sind in der Lage, Radikale oder

► Tab. 1: Nachbeschichtung der untersuchten Proben

Probe	Anorganische Nachbeschichtung	
	Schicht 1	Schicht 2
1	–	–
2	Cerhydroxid	–
3	Co-Fällung von Cerhydroxid und SiO_2	
4	–	SiO_2
5	Cerhydroxid	SiO_2

Elektronenlochpaare an der TiO_2 -Oberfläche abzufangen [10].

Synthese nach dem Sol/Gel-Verfahren

Für die Sol/Gel-Beschichtung eignen sich prinzipiell alle metalloxidbeschichteten Perlglanzpigmente mit einem natürlichen oder synthetischen plättchenförmigen Träger, wie z.B. Glimmer, Glasflakes oder Aluminiumoxid.

Als Modellsystem wurde ein blaues Rutil-Interferenzpigment mit einer Korngrößenverteilung von 10-40 μm untersucht. Verschiedene Nachbeschichtungsvarianten wurden ausgehend von Cersalzen und Tetraethoxysilan nach dem Sol/Gel-Verfahren aufgebracht (Tab. 1).

Das pulverförmige Perlglanzpigment wurde in alkoholischer Phase dispergiert, anschließend die Reagenzien, Wasser und ein basischer Katalysator zugegeben. Bei der Hydrolyse der Tetraethoxysilan-Verbindungen bilden sich Silanolstrukturen der Zusammensetzung $Si(OH)_{4-y}(OCH_2CH_3)_y$ ($y = 0-3$), die Polykondensationsreaktionen eingehen können. An der Pigmentoberfläche

entsteht im Verlauf der Reaktion ein kompaktes Silikatnetzwerk, das die Pigmentpartikel vollständig einkapselt.

Diese frisch gefällten Silikatschichten können darüber hinaus gezielt weiteren Oberflächenmodifikationen, z.B. mit Alkyltrialkoxysilanen, unterzogen werden. Die Silane werden in situ hydrolysiert und über weitere Kondensationsreaktionen fest an der Silikatschicht auf der Pigmentoberfläche verankert [9].

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden mit den in Tab. 1 beschriebenen Perlglanzpigmenten durchgeführt (ohne organische Oberflächenmodifizierung).

Photokatalytische Aktivität

Photoaktivitätsmessungen erfolgten bei der Firma Kemira Pigments Oy, Pori, Finnland. Das Pigment wurde in einem Gasphasenphotoreaktor (Abb. 2) vorgelegt (20g/m²) und die Photoaktivität in Raumluftatmosphäre unter Verwendung von Isopropanol als Modellsubstanz bestimmt. UVA-Licht (Xenon-Strahler, Intensität 60 W/m²) bewirkt den Abbau von Isopropanol zu Aceton und CO₂. Der Verlauf des Isopropanol-Abbaus – ein Kriterium für die photokatalytische Aktivität der untersuchten Perlglanzpigmente – wurde mittels FTIR über einen Zeitraum von 16 h aufgezeichnet.

Ein schneller Abbau zeigt ein hohes Maß an Photoaktivität und weist damit auf eine schlechte Wetterbeständigkeit hin (Abb. 3).

Lichtechtheit

Diese Prüfung wurde in Anlehnung an eine Testmethode zur Bestimmung der Lichtechtheit von TiO_2 -Pigmenten durchgeführt [11]:

Perlglanzpigmente wurden in einem wasserverdünnbaren Melaminharz-haltigen Lacksystem dispergiert und Rakelapplika-

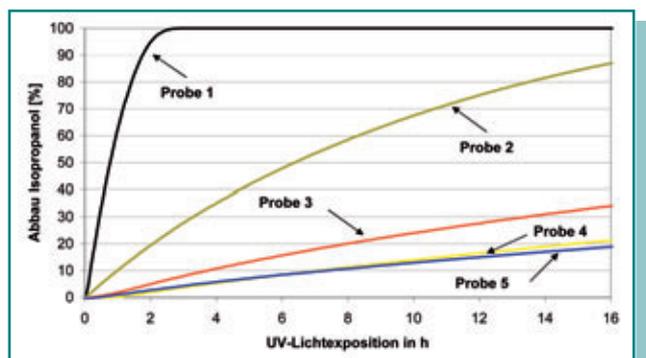


Abb. 3: Abbau von Isopropanol in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer:

- Probe 1 (unbehandelt): hohe Photoaktivität
- Probe 2: Photoaktivität vermindert
- Probe 3: weitere Abnahme der Photoaktivität
- Probe 4 u. 5: höchste Wetterbeständigkeit

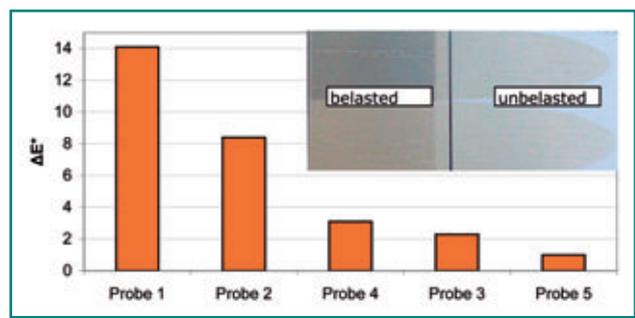
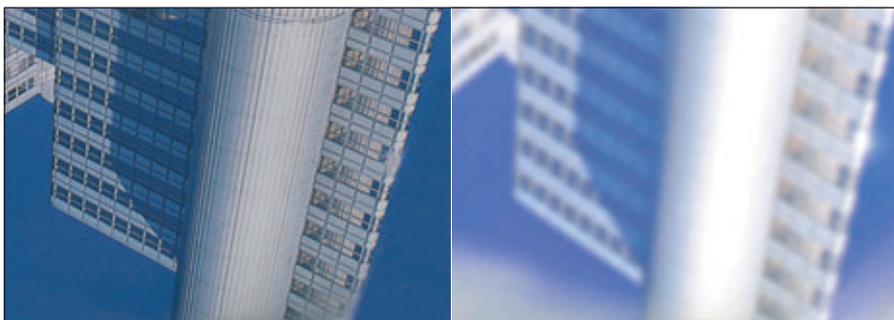


Abb. 4: Farbtonveränderung nach UV-Belastung

- Probe 1 (unbehandelt): starke Vergrauung, hohes ΔE^*
- Probe 2: Abnahme ΔE^*
- Probe 3 u. 4: ΔE^* nimmt weiter ab
- Probe 5: höchste Farbtonstabilität


Abb. 5: Abbildungsschärfe

tionen erstellt. Die Abzüge wurden geteilt, eine Hälfte als unbelasteter Standard im Dunkeln gelagert, die andere Hälfte in einem QUV Gerät 150 min bestrahlt (UV-A-340 Lampe, Bestrahlungsstärke 1.0 W/m²/nm bei 340nm). Farbmetrischer Vergleich von belasteten und entsprechenden unbelasteten Proben erfolgte mit einem Messgerät Minolta CM-508i.

Gemäß der Hunter L*a*b* Formel wurden die Farbtonabweichungen ΔE* errechnet und sind in Abb. 4 dargestellt.

Nach UV-Belastung ist eine graue Verfärbung der Probenkörper zu erkennen, bewirkt durch die Ausbildung von Ti³⁺-Zentren in der TiO₂-Schicht der Perlglanzpigmente. Die Farbtonabweichungen ΔE* sind ein Maß für die Lichtechtheit.

Schichtaufbau entscheidend für Beständigkeit

Durch die Beschichtung mit geringen Mengen Cerhydroxid lässt sich die Photoaktivität der untersuchten blauen Interferenzpigmente bereits merklich herabsetzen. Eine Erhöhung des Cerhydroxidgehaltes ist jedoch nicht möglich, da die Koloristik des Ausgangsmaterials durch die gelbliche Cer-Verbindung sichtbar verändert würde.

Eine Verbesserung der Wetterbeständigkeit wird mit einer Silikat-Einkapselung erreicht, aber hinsichtlich der Vergrauung ist das Ergebnis nicht zufrieden stellend. Dies erklärt sich durch die Annahme, dass mit einer Silikatschicht eingekapselte Perlglanzpigmente noch Ti-OH-Funktionen an der TiO₂-Oberfläche aufweisen. Unter UV-Lichteinfluss kann ein homolytischer Bindungsbruch stattfinden, wobei Hydroxylradikale und die für die Vergrauung verantwortlichen Ti³⁺-Zentren entstehen.

Co-Fällung von Cerhydroxid und Silikat bewirkt eine geringfügige Verbesserung der Lichtechtheit im Vergleich zur reinen Silikatbeschichtung. Im Gegensatz dazu wird der Barriereeffekt einer homogenen Silikatbeschichtung nicht erreicht, da der Einbau von Cerhydroxid die Schutzwirkung negativ beeinflusst.

Die besten Ergebnisse werden erzielt durch ein Sol/Gel-Beschichtungsverfahren, bei dem als erste Schicht Cerhydroxid und nachfolgend eine kompakte Silikatschicht aufgebracht wird. Es ist davon auszugehen, dass ein Synergieeffekt auftritt, der auf einer Wechselwirkung von Rekombinationszentren mit direktem Kontakt zur TiO₂-Oberfläche und einer homogenen Silikat-Barrierschicht beruht.


Abb. 6: DOI Messgerät

Organische Oberflächenmodifizierung

Um die Verarbeitungseigenschaften von Effektpigmenten in wasserverdünnbaren Lacksystemen zu verbessern, ist eine organisch-chemische Oberflächenmodifizierung erforderlich. Üblicherweise werden organofunktionelle Trialkoxysilane eingesetzt, da diese nach Hydrolyse über die Silanolfunktion an der Pigmentoberfläche fest verankert werden können und zudem eine weitere Funktionalität, wie z.B. eine Aminogruppe, als haftvermittelnde Funktion besitzen. Es hat sich bewährt, zusätzlich ein hydrophobes Silan für die Oberflächenmodifizierung einzusetzen [3, 9].

Schwitzwassertest und DOI-Messung

In Basislack-/Klarlacksystemen hat die organische Oberflächenbeschichtung der Perlglanzpigmente einen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften, ins-

► Tab. 2: Objektive Messwerte zur Abbildungsschärfe vor und nach Schwitzwassertests und visuelle Beurteilung der untersuchten Perlglanz-Lacksysteme

Probe	Perlglanzpigment (jew. Rutil-Silber)	Sol-Gel-Nachbeschichtung + Oberflächenmodifizierung		du	Wa	Wb	DOI	visuelle Beurteilung
1	1 - 15 µm	nein	vor SW-Test	21	37	40	83	5
			sofort nach SW-Test	48	54	50	69	
2	1 - 15 µm	ja	vor SW-Test	24	41	44	81	0
			sofort nach SW-Test	22	40	47	81	
3	5 - 25 µm	nein	vor SW-Test	8	17	22	88	2
			sofort nach SW-Test	12	26	33	81	
4	5 - 25 µm	ja	vor SW-Test	12	17	16	90	0
			sofort nach SW-Test	8	11	11	92	
5	10 - 40 µm	nein	vor SW-Test	18	33	42	73	3
			sofort nach SW-Test	33	48	56	55	
6	10 - 40 µm	ja	vor SW-Test	24	30	27	83	0
			sofort nach SW-Test	20	26	26	85	

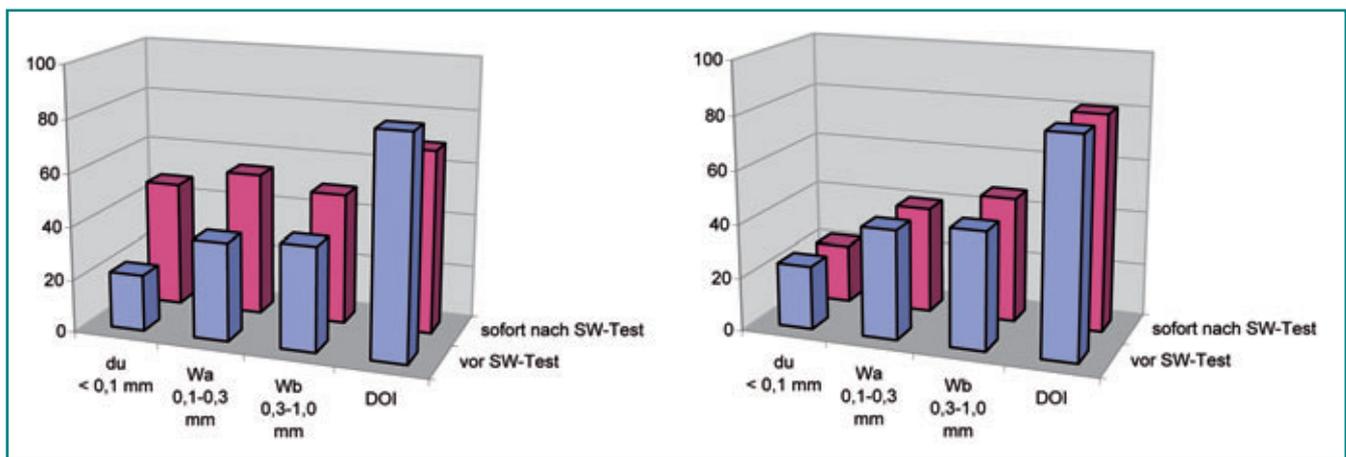


Abb. 7: Strukturveränderung nach Schwitzwasserbelastung (links: unbeschichtetes, rechts: beschichtetes Perlglanzpigment).

besondere nach Schwitzwasserbelastung (DIN EN ISO 6270-1). Dieses Prüfkriterium erlaubt eine Aussage zur Benetzung und Einbettung der Perlglanzpigmente in der Bindemittelmatrix. Nach 240 h Feuchtebelastung (40°C, 100% rel. Feuchte) erfolgt eine Haftungsprüfung (DIN EN ISO 2409), sowie eine Beurteilung der optischen Eigenschaften im Vergleich zum unbelasteten Standard (Quellung, Blasengrad, Abbildungsschärfe).

In der Klimakammer diffundiert Wasserdampf in die Lackschicht ein, wobei die Abbildungsschärfe (Abb. 5) durch mikrofeine Wasserbläschen und Strukturveränderungen beeinträchtigt werden kann [12].

Neben der rein visuellen Beurteilung der Versuchsreihe durch Vergleich der belasteten Applikation mit dem unbelasteten Standard (Bewertungsskala 0-5, 0: unverändert, 5: stark verändert) wurden Messungen mit einem BYK micro-wave-scan Gerät (Abb. 6) durchgeführt.

Ziel war eine Korrelation der visuellen Beurteilungen mit den entsprechenden Messungen der Abbildungsschärfe DOI

(Distinctness Of Image). DOI wird aus den Messgrößen „Dullness“ (du) und Welligkeit (Wa, Wb) berechnet, d.h. $DOI = f(du, Wa, Wb)$. Lichtstreuende Zentren <0,1mm beeinflussen du; Wa und Wb repräsentieren Wellenstrukturen der Größenordnung 0,1-0,3 mm bzw. 0,3-1,0 mm.[13]

Der berechnete DOI sowie die Messwerte du, Wa / Wb werden auf einer Skala von 0-100 angegeben, wobei ein höherer Zahlenwert hinsichtlich DOI positiv, bezüglich du, Wa / Wb dagegen negativ zu werten ist.

Verbesserte Abbildungsschärfe

Tab. 2 zeigt die Messwerte im Vergleich zur visuellen Beurteilung (wasserverd. Basislack/1K-Klarlack). Es wurde jeweils eine herkömmliche Perlglanzpigmenttype mit einer entsprechenden oberflächenbehandelten Variante verglichen. Aus den Messwerten der unbehandelten Proben 1, 3 u. 5 ist klar ersichtlich, dass der Verlust an Abbildungsschärfe nach der Schwitzwasserprüfung durch Strukturveränderungen – Anstieg der Werte Wa, Wb – sowie Zunah-

me der Zahl an mikrofeinen Strukturen bedingt ist (Abb. 7, links).

In jeder der drei betrachteten Teilchengrößenfraktionen übertrifft die oberflächenmodifizierte Variante (Probe 2, 4, 6) hinsichtlich der Abbildungsschärfe nach Schwitzwasserbelastung die Referenz deutlich (Tab. 2, Abb. 7, rechts).

Die anhand von Messwerten bestimmten Veränderungen des DOI korrelieren durchweg gut mit der visuellen Beurteilung. Das BYK micro-wave-scan Messgerät ist somit bestens geeignet, um der visuellen Beurteilung von Applikationen eine zeitgemäße messwertgestützte Prüfmethode an die Seite zu stellen.

Freibewitterung

Die Freibewitterung ist eine in der Industrie weit verbreitete Methodik zur Untersuchung von neuen Pigmenten auf ihre Be-

► Ergebnisse auf einen Blick

- Aluminiumpigmente mit Sol/Gel-SiO₂-Beschichtung weisen ausgezeichnete Chemikalien- und Wetterbeständigkeit auf. Das Potenzial dieser Technologie lässt sich in idealer Weise auch zur Stabilisierung von Perlglanzpigmenten nutzen.
- Perlglanzpigmente mit hervorragender UV-Beständigkeit erhält man durch eine Nachbeschichtung mit Cerhydroxid und SiO₂, die mittels Sol/Gel-Verfahren aufgebracht wird.
- Die Oberflächenmodifizierung mit organofunktionellen Silanen optimiert die Verarbeitungseigenschaften in handelsüblichen Lacksystemen.
- Ein neues Messgerät liefert objektive Daten zur Beurteilung der Abbildungsschärfe in der technischen Prüfung.



• Dr. Ulrich Schmidt,

Eckart GmbH & Co. KG, Jahrgang 1972, studierte Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg. In 2001 schloss er sein Studium mit einer Dissertationsarbeit ab und nahm seine Tätigkeit bei Eckart auf. Seine Forschungsaufgaben umfassen die Entwicklung neuer Methoden zur Stabilisierung von Perlglanzpigmenten.



• Michael Jäger

studierte Lacktechnologie an der FH Niederrhein in Krefeld. Seit 1985 war er in verschiedenen Positionen sowohl für Automobil- als auch für Industrielackproduzenten tätig. Seit 2006 ist er bei Eckart für die Produktentwicklung im Bereich Lackanwendungen verantwortlich.

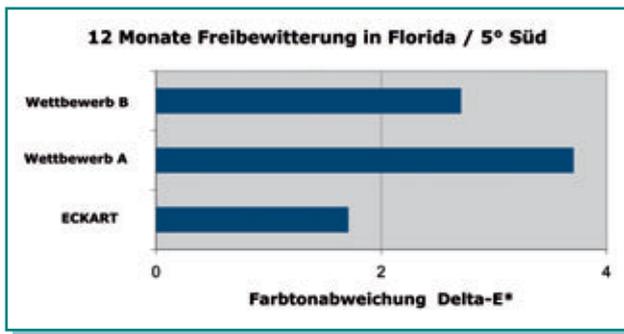


Abbildung 8: Farbtonabweichung nach Floridabewitterung

ständigkeit. Die neue Generation der nach dem Sol/Gel-Verfahren stabilisierten Perlglanzpigmente wurde in einem marktüblichen 2-Schicht Automobillacksystem appliziert und die Prüfkörper in Florida (5° Süd) bewittert.

Abb. 8 zeigt am Beispiel eines Interferenz-blauen Perlglanzpigmentes (10-40µm) die Farbtonabweichung CIELAB ΔE^* nach 12 Monaten Floridabewitterung. Die neu entwickelten Perlglanzpigmente weisen die geringsten Farbtonabweichungen auf.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass es mit einem innovativen Sol/Gel-Verfahren gelungen ist, ein neues Konzept zur Stabilisierung von Perlglanzpigmenten zu verwirklichen: Sandwich-artig aufgebaute Schichtstrukturen an der Pigmentoberfläche, die aus Cerhydroxid, Silikat und einer organisch-chemischen Nachbeschichtung bestehen, führen zu einer Kombination von exzellenter Wetterbeständigkeit und Lichtechtheit mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften in wässrigen und konventionellen Lacksystemen für die Automobil- und Industrieanwendung. ◀

► Literaturverzeichnis

- [1] a) Kiehl A., Greiwe K.; *Progress in Organic Coatings*, 37, 1999, 179-183. b) Kiehl A., Brendel H.; *Corrosion Inhibited Metal Pigments*, Macromol. Symp.; 187, 109 -120, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [2] Hirth U.-A.; *Farbe und Lack*, 8, 2005, 22-26.
- [3] Eckart, EP 1084198 (1999).
- [4] Wißling P. et al.; *Metallic Effect Pigments*; Vincentz Network, Hannover, Germany, 2006.
- [5] Glausch R., Kieser M., Maisch R., Pfaff G., Weitzel J.; *Special Effect Pigments*; Zorll, U. Ed.; Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 1998.
- [6] Wheeler, S., Brown, J.A.; *Paint & Coatings Industry Magazine*; 1, 2005, 40-41.
- [7] Diebold M. P.; *Surface Coating International*, 6, 1995, 250-256.
- [8] a) Winkler, J.; *Titandioxid*; Zorll, U. Ed.; Vincentz Verlag, Germany, 2003, S. 71. b) Woditsch P., Westerhaus A.; *Industrial Inorganic Pigments*; Buxbaum G. Ed.; VCH Weinheim, 1993, S. 66.
- [9] a) Eckart, EP 1727864, 2005; b) Eckart, EP 1682622, 2005.
- [10] Diebold M. P.; *Surface Coating International*, 6, 1995, 294-299.
- [11] Tohkem Products Corporation, EP 0 870 730 (1996).
- [12] Lavallee C.; Venturini M.; Liu. W.; *Paint and Coatings Industry*, 5, 2002, 72-78.
- [13] BYK Gardner, Firmenkatalog "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe 2005/2006", S. 30-35.