

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der lösungsmittelfreien Lacksysteme auf Basis von Epoxyharzen

Von J. J. ZONVELD

Koninklijke/Shell Plastics Laboratorium Delft (Holland)

Summary

The past five years have shown a gradual advance of solvent-free epoxy resin systems. As is well-known, these systems possess the following advantages:

1. Considerable saving in time and expenses, it being possible to apply the desired layer thickness in one operation.
2. No loss of solvents.
3. Absence of offensive smell, fire risk reduced to a minimum, no danger of explosion.
4. Less deformation during curing of the film: as a result of the curing reaction a shrinkage of only 0.5 to 2 % by volume is expectable.

In the beginning difficulties were experienced in formulating systems suitable for actual practice, and the methods of application were not yet sufficiently advanced. At present a wide range of resins, hardeners, diluents and cheaper additives are available, while new methods of application have also been developed.

In this lecture the available components and their influence on the properties of the layers are discussed. In selecting components due allowance should be made for the field and method of application. Hardeners will determine the curing rate and the minimum curing temperature. Diluents are required for obtaining a sufficiently low viscosity; they need not be bonded to the cross-linked macromolecule, but are sometimes physico-chemically bound or chemically built into the molecule as so-called reactive diluents. The proportioning of monofunctional epoxies as reactive diluents is discussed in some detail. Pigmenting, e. g. with leafing pigments or with graded sand and quartz flour is of great importance for special purposes.

The method of application by means of airless spraying at high pressure has lately been developed to such an extent that it can now successfully be used in practice. Details of experience gained in this field are given.

Seit 1957 ist eine Anzahl von Mitteilungen und Veröffentlichungen über dieses Thema erschienen, ohne daß es zu bedeutenden großtechnischen Anwendungen von lösungsmittelfreien Systemen gekommen ist. Sowohl die Schwierigkeiten in der Rezeptur, insbesondere das Erreichen der gewünschten, niedrigen Viskosität als auch die unvollkommenen Auftragsmethoden, die zwar im Labor als ausreichend erschienen, aber draußen in der

Praxis beim Anlegen größerer Flächen sich nicht als 100prozentig verlässlich erwiesen, waren die Ursachen für die relativ langsame Entwicklung.

Die Vorteile der Anwendung lösungsmittelfreier Epoxyharzschichten seien hier noch einmal in derselben Weise zusammengefaßt, wie sie in einem der ersten Vorträge über diese Systeme im Jahre 1957 angeführt wurden¹. Gegenüber lösungsmittelhaltigen Bindemitteln sind speziell folgende Punkte hervorzuheben:

1. Große Zeit- und Kostenersparnis durch die Möglichkeit, die gewünschte Schichtstärke in einem Auftrag zu erzielen;
2. keine Lösungsmittelverluste;
3. kein unangenehmer Geruch, geringere Feuergefahr, keine Explosionsmöglichkeiten;
4. geringere Formveränderungen bei der Filmhärtung: Man rechnet mit einer Schrumpfung als Folge der Härtingsreaktion von nur 0,5 bis 2 Volumprozenten.

Die Epoxyharze können bekanntlich auf verschiedene Art in Farbfilmen zur Vernetzung gebracht werden. Die typische Art der Durchhärtung der Epoxyharze ist diejenige, bei der während der Filmbildung die Epoxygruppen eine Reaktion mit einem Härter eingehen. In anderen Vernetzungsprozessen bedient man sich gewisser Reaktionspartner, die keine Epoxygruppen enthalten, wie bei der Esterbildung oder bei einer Präkondensation. In diesen Fällen geschieht die Vernetzung im Film über Doppelbindungen oder über OH-Gruppen. Bei der Aminhärtung muß bedacht werden, daß die Mischung von Harz und Härter bei Raumtemperatur nicht stabil ist, weshalb die beiden Komponenten erst kurz vor dem Gebrauch zusammengebracht werden dürfen. Die Reaktionsfreudigkeit ist einer der Faktoren, die für die Verarbeitungszeit (in der englischen Literatur mit *pot-life* bezeichnet) und für die Durchhärtungsgeschwindigkeit

¹ J. J. ZONVELD, FATIPEC-Vortrag, 1957, *Farbe u. Lack* 64 (1958) 125-30.

keit des aufgetragenen Films bestimmend sind^{2,3}. Der ideale Fall, daß die beiden Komponenten sowohl ein langes *potlife* als auch bei Zimmertemperatur eine schnelle Härtung aufweisen, ist nicht zu verwirklichen.

Von größtem Interesse sind die Systeme, die bei Zimmertemperatur durchhärten. Über sie soll im folgenden hauptsächlich gesprochen werden. Es gibt nur eine beschränkte Auswahl von Harzen und Härtern, die den Anforderungen an Viskosität und Härtegeschwindigkeit genügen. Zwar ist in der praktischen Anwendung die Durchhärtung in manchen Fällen durch Einbrennen möglich, und sie kann sogar zu einer besonders großen Widerstandsfähigkeit der Beschichtung führen. Der Umfang dieses Anwendungsgebietes ist aber – jedenfalls heute noch – wesentlich kleiner. Einbrennsysteme sind vom Lackfachmann leichter zusammenzustellen, weil er Härter gebrauchen kann, die erst bei höherer Temperatur aktiv sind. Um die zum Auftrag mit der Spritzpistole oder mit der Lackgardine bzw. zum Walzenauftrag notwendige reduzierte Viskosität zu erreichen, kann er die Temperatur seiner Farbe entsprechend erhöhen, ohne Gefahr zu laufen, daß eine Gelierung eintritt.

Eine andere Methode, um Lackfilme lösungsmittelfrei aufzutragen, ist das Wirbelsinterverfahren, das ich hier nicht näher beschreiben, sondern nur nennen möchte, als ein zweites Beispiel, bei dem das Gemisch von Harz und Härter bei Raumtemperatur haltbar ist und erst bei höherer Temperatur in der Lackschicht reagiert.

Die Variablen, die beim Aufbau einer Rezeptur beobachtet werden sollten, betreffen die Rohstoffe und ihre Mischungen, die Auftragsmethoden und die Anforderungen des Endgebrauchs. Auf Grund der großen Anzahl der Variablen können viele Rezepturen ausgearbeitet werden, und die Merkblätter der Rohstoffherstellerfirmen zeigen, daß die Richtrezepturen sehr verschiedenartig sein können. Nähere Einzelheiten über diese Rezepturen anzuführen, würde über den Rahmen dieses Vortrags hinausgehen. Wir wollen deshalb die chemischen und physikalischen Grundregeln beschreiben, welche dann dem Chemiker der Farbenfabriken ermöglichen sollen, die Merkblätter richtig zu interpretieren und ein Endprodukt von spezifisch gewünschter Qualität herzustellen.

In der englischen Fachsprache wird vielfach statt *solventfree coatings* der Ausdruck *high-solids coatings* gebraucht. Der letzte Ausdruck entspricht mehr den Tatsachen, weil von Fabrikanten öfters z. B. 10% Xylol oder andere Lösungsmittel mitverwendet werden, um die richtige Verarbeitungsviskosität einzustellen. Der größere Teil dieses Lösungsmittels wird aus einer dicken Lackschicht nicht sofort verdunsten. Die Schicht wird sich wie lösungsmittelfrei verhalten in dem Sinne, daß in den ersten Stufen der Filmbildung keine physikalische Trocknung stattfindet. Da ein kurzes, deutsches Syn-

onym für *high-solids* nicht besteht, werden wir im folgenden Bindemittel mit einem geringen Lösungsmittelanteil ebenfalls als «lösungsmittelfrei» bezeichnen.

Epoxyharz-Bindemittel mit niedriger Viskosität

Die gebräuchlichsten und bestbewährten flüssigen Epoxyharztypen haben in unverdünnter Form eine zu hohe Viskosität. Die Verarbeitung der lösungsmittelfreien Systeme erleichtert man durch Zusatz niedrigviskoser, inerte oder reaktiver Verdünner zum Epoxyharz. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die von Shell produzierten, flüssigen Epoxyharzen und von Mischungen mit diesen Harzen. Weiter werden auch die entsprechenden Viskositätswerte angeführt. Zuzufolge des zähflüssigen Charakters des Harzes «Epikote» 834 ist dieses nicht in der Tabelle aufgenommen. Nur in Sonderfällen, wo die Anwendung höherer Temperaturen möglich ist, kann dieses Harz für lösungsmittelfreie Systeme eingesetzt werden. Das Harz «Epikote» 812 ist ein aliphatisches Polyepoxyd im Gegensatz zu den anderen «Epikote»-Harzen, die alle auf Basis von Diphenylolpropan hergestellt werden. Die angegebenen Viskositäten stellen typische Mittelwerte aus dem Spezifikationsbereich dar.

Inerte Verdünner sollen möglichst billig sein, gute Mischbarkeit zeigen, die Reaktivität zwischen Harz und Härter nicht ungünstig beeinflussen und eine geringe Flüchtigkeit besitzen, so daß der Verdünner nicht im Laufe der Jahre wesentlich aus dem gehärteten System verdunstet. Beispiele sind *pine oil*, Furfurylalkohol, Diäthylen- oder Dipropylenglykol und Dinonylphenol. Die Zusatzmengen sind völlig abhängig vom Anwendungszweck der Beschichtung und von den Mischungsverhältnissen. Unter Umständen sind 150 Gewichtsteile des inerten Verdünners auf 100 Teile Epoxyharz zulässig.

Ob ein System ökonomisch akzeptabel ist, hängt weitgehend von der Möglichkeit ab, geeignete Verdünner zu finden. Dies ist jedoch eine reine Sache der Erfahrung. Das Beispiel eines erwarteten und dabei erfolgreichen Systems war das Epoxy/Kohlenteer-Gemisch, worin jedoch der geeignete Kohlenteertyp schwierig zu definieren ist.

Tabelle 1: Viskosität der flüssigen Epoxyharze und ihrer Mischungen bei 25°C

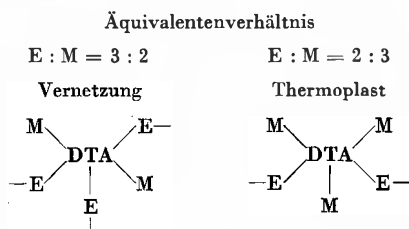
	Gewichtsteile in der Mischung	Poise
«Epikote» 828	—	130
«Epikote» 815	—	9
«Epikote» 812	—	1
«Epikote» 828	90 }	24
Phenylglycidyläther	10 }	
«Epikote» 828	90 }	9
n-Butylglycidyläther	10 }	
«Epikote» 828	90 }	35
Vinylcyclohexendiepoxyd	10 }	
«Epikote» 828	90 }	10
Xylol	10 }	

² H. ZUMSTEIN, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 60 (1958) 547–52.

³ O. LISSNER, FATIPEC-Vortrag, 1959, *Farbe u. Lack* 66 (1960) 14–20.

Das Problem ist nun, aus der Vielfalt der chemischen Produkte eine für diesen Zweck brauchbare Flüssigkeit auszuwählen, die zu einem niedrigen Preis ohne Qualitätsschwankungen laufend anfällt.

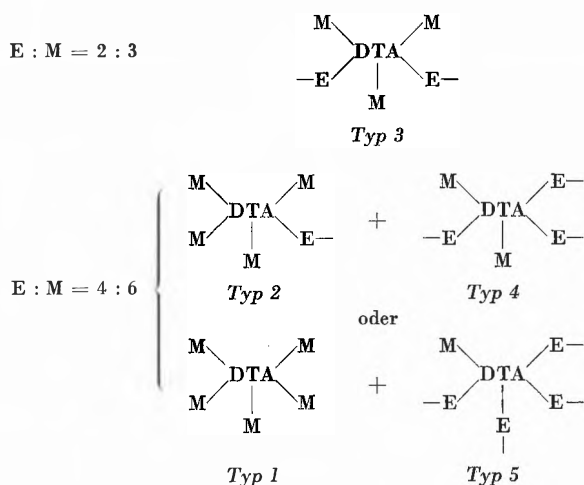
Reaktive Verdünner sind meistens monofunktionell. Wir werden deshalb speziell die Monoepoxyverdünner, wie z.B. Butyl- oder Phenylglycidyläther, betrachten. Sie können nicht in zu großen Mengen beigemischt werden, da die Epoxygruppe eines Monoepoxyds den aktiven Wasserstoff eines Polyamins eliminiert, ohne zur Vernetzung beizutragen.



Figur 1

E = bifunktionelles Epoxyharz und M = Monoepoxyd

Figur 1 zeigt die vereinfachten Strukturformeln mit den Bindungen der Monoepoxydmoleküle M und der bifunktionellen Epoxyde E am Härtermolekül Diäthylentriamin (DTA). Das letztere hat fünf Wasserstoffatome an zwei primären und einer sekundären Aminogruppe, die maximal mit fünf Epoxygruppen reagieren können. Denken wir uns den Fall, daß das bifunktionelle Harz «Epikote» 828 in einem Gemisch mit Phenylglycidyläther in einem Äquivalentverhältnis von 2 zu 3 mit DTA reagiert, und betrachten wir den Endzustand, worin keine Epoxygruppen oder Aminowasserstoffe mehr vorhanden sind. Auf Basis der Epoxyäquivalentgewichte, die 190 bzw. 150 betragen, stimmt dies mit einem Gewichtsverhältnis von 46 zu 54 überein. Wenn nur Moleküle vom Typ 3 geformt werden, wie in Figur 2 gezeigt, würde die Polyaddition zu einem thermoplastischen Makromolekül führen. Es werden jedoch parallel



Figur 2

auch Moleküle der Typen 2 und 4 oder sogar der Typen 1 und 5 gebildet. In der Häufigkeitsverteilung dieser verschiedenen Typen wird Typ 4 wenig und Typ 5 noch weniger vertreten sein, aber es wird jedenfalls neben den linearen Polyadditionsprodukten (aus Typ 3) auch vernetzte Makromoleküle geben. Zuzufolge ihrer geringen Anzahl werden sie daher wenig zur Bildung der dreidimensionalen Struktur und somit auch wenig zur mechanischen Festigkeit beitragen. In Übereinstimmung mit diesen theoretischen Betrachtungen läßt es sich leicht an durchgehärteten Harzplatten demonstrieren, daß monofunktionelle, reaktive Verdünner nur in geringen Mengen zugesetzt werden können.

Bei Raumtemperatur wirksame Härter

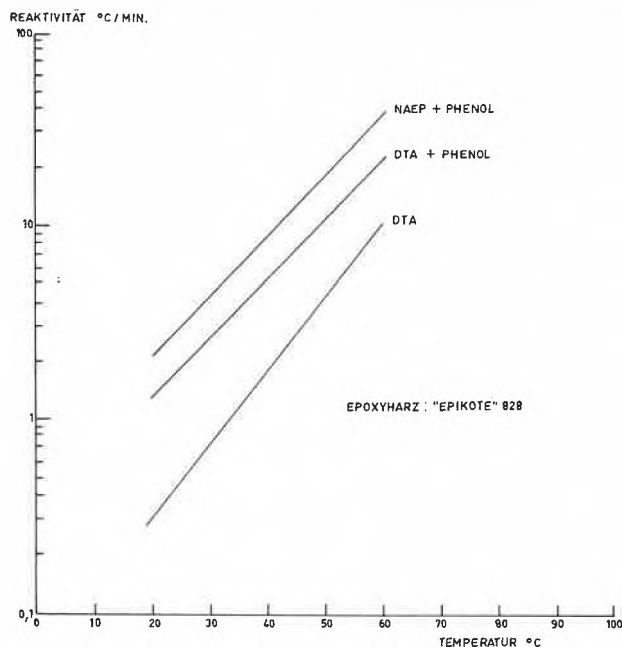
In Tabelle 2 wird eine Auswahl von Härtern angegeben, die zufolge ihrer niedrigen Viskosität in lösungsmittelfreien Systemen angewendet werden können. Festkörper können nur dann gebraucht werden, wenn sie bei Zimmertemperatur in einem inerten Verdünner löslich sind oder in einer eutektischen Mischung mit anderen Festkörpern in eine flüssige Form gebracht werden können. Es ist weiterhin denkbar, einen genügend reaktiven Härter als feines Pulver mit Füllstoffen oder Pigmenten in die Harzkomponente einzubringen und auf diese Art die Härtung auszuführen.

Tabelle 2: Niedrigviskose Härter

Äthylendiamin	} Dieselben auch abgeleitet von Propylen
Diäthylentriamin	
Triäthylentetramin	
N-Aminoäthylpiperazin	
Metaxylylendiamin	
Zykloaliphatische Amine	
Imidazoline und von Fettsäuren abgeleitete Polyamine	
Niedrigmolekulare Polyaminoamide	
Eutektische Mischungen von Anhydriden	
Lösungen von festen Aminen in Weichmachern oder Verdünnungsmitteln	
Niedrigviskose Addukte der Amine mit Epoxyden	
Mischungen dieser Härter miteinander	

Die Reaktivität eines Härters mit einem Epoxyharz kann auf einfacher Weise calorimetrisch bestimmt werden. Dabei wird die bei der Reaktion freiwerdende Wärme gemessen und nach der von EDWARDS⁴ in unserem Laboratorium entwickelten Methode interpretiert. Diese Methode liefert praktisch anwendbare Ergebnisse. So kann man z.B. bei der Herstellung von Gießharzformlingen exakte Voraussagen über die auftretenden Temperaturen machen. Figur 3 zeigt einige Kurven, die der Arbeit von EDWARDS entnommen wurden. Die Methode gestattet, in einem Versuch die Reaktivitäten bis zu hohen Temperaturen zu bestimmen. In Tabelle 3 sind die Reaktivitäten bei 25 °C in °C pro Minute ausgedrückt.

⁴ G. R. EDWARDS, *British Plastics* 1960 (May) 203-8.



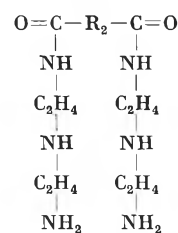
Figur 3. Reaktivitätsverlauf mit verschiedenen Härten

Die Dosierungen sind entweder die stöchiometrischen oder die von den Härterfabrikanten empfohlenen Mengen. Der Zusatz eines Monoepoxydes, wie Butylglycidyläther, ändert die Reaktivität nicht. Da durch letzteres die Gesamtkonzentration der Epoxygruppen nicht wesentlich beeinflusst wird, ist eine Reaktivitätsänderung auch nicht zu erwarten. Die wohlbekannte beschleunigende Wirkung des Phenols zeigt sich hier klar. Innerhalb der praktisch verwendeten Dosierungen ist die Wirkung proportional dem Zusatz, und zwar beschleunigt 1 Gewichtsteil Phenol pro 100 Teile Harz bei Anwendung von DTA die Reaktion um 0,13°C/min und bei Anwendung von NAEP um 0,17°C/min.

Tabelle 3
Reaktivität der Polyamine mit «Epikote» 828 bei 25°C

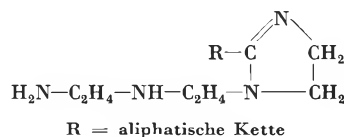
Polyamin	Gewichtsteile per 100 Teile Harz	Reaktivität in °C/min
Diäthylentriamin	10	0,50
Diäthylentriamin + <i>n</i> -Butylglycidyläther	11	0,50
Diäthylentriamin + Phenol	10	
N-Aminoäthylpiperazin	10	1,80
N-Aminoäthylpiperazin + Phenol	10	
N-Aminoäthylpiperazin	20	1,10
N-Aminoäthylpiperazin + Phenol	20	2,80
	10	
Langkettiges, aliphatisches Polyamin	35	0,26
«Versamid» 125	54	0,20
«Versamid» 125	100	1,30
«Synolide» 960	65	0,16
«Genamid» 250	43	0,36
«Genamid» 310	43	0,25

Es hat sich in letzter Zeit erwiesen, daß einige Härter gewisse, bisher noch nicht beschriebene Möglichkeiten in der Anwendung bieten können, worüber im folgenden nähere Details gebracht werden sollen.



Figur 4. Polyaminoamid

In den letzten Jahren haben die Polyamidharze immer mehr an Bedeutung als Härter gewonnen⁵. Sie sind Amide von Polyaminen und dimerisierten Fettsäuren und werden deswegen besser als Polyaminoamide bezeichnet (Figur 4). Bei völliger Entwässerung während der Herstellung können auch Imidazoline entstehen (Figur 5), die eine niedrige Viskosität zeigen. Die drei letzten Härter der Tabelle 3 sind Beispiele von Härtern,



Figur 5. Struktur eines Imidazolins aus Triäthylentetramin

die Imidazoline enthalten. Das «Genamid» 310 ist eine Mischung von «Genamid» 250 (Imidazolin) und «Versamid 140» (Polyaminoamid). Die Polyaminoamide und Imidazoline schwanken stark in der Reaktivität. Der große Bereich der möglichen Mischverhältnisse dieser Härter mit Epoxyharzen ergibt auch die Möglichkeit, die Reaktivität je nach Bedarf einzustellen. Das in der Tabelle 3 gegebene Beispiel des «Versamids» 125 zeigt, daß die Reaktivität des Systems von «Epikote» 828 mit 100 Teilen «Versamid» sechsmal so groß ist als mit 54 Teilen. Diese beiden Härtermengen sind so gewählt, weil die optimale Härtung bei Raumtemperatur mit 100 Teilen, dagegen bei 100°C mit 54 Teilen von «Versamid» 125 erhalten wird. Die 54 Teile entsprechen genau dem stöchiometrischen Gehalt an aktivem Aminwasserstoff.

Epoxyfarben fordern bekanntlich eine bessere Untergrundvorbehandlung als Ölfarben und Alkydfarben. Um z. B. mit Epoxyfarben bei Stahlplatten die besten Resultate zu erzielen, müssen diese völlig frei von Rost und Fett sein. So hat sich in der Praxis herausgestellt, daß amingehärtete Farben auf Basis von «Epikote» 1001, auf gebürsteten Stahl, also auf einen nicht völlig entrosteten Untergrund, aufgetragen, weniger zur Unterrostung neigen, wenn ein Polyaminoamid und nicht Diäthylentriamin als Härter verwendet wird.

⁵ W. GÖTZE, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 26 (1960) Heft 8.

Ähnliches gilt auch für lösungsmittelfreie Systeme. So ist es möglich, mit Hilfe von Aminoamiden eine Korrosionsschutzfarbe aufzubauen, mit deren Hilfe man rostigen und sogar nassen Stahl schützen kann. In einem amerikanischen Forschungslabor der Shell-Gruppe hat man gefunden, daß auf Basis von «Epikote» 828 und mit einem Überschuß an «Versamid» 125 mit geeigneten Pigmenten ein pastenartiges Produkt hergestellt werden kann, das sich auf Stahl oder Beton leicht mit einem Spatel auftragen läßt. Man hat die Masse sogar unter Wasser aufgetragen und nach zwei Jahren gute Haftung und keine Unterrostung beobachten können. Das Verhalten während der Durchhärtung mit Aminoamiden ist in diesen Fällen vielleicht auf eine Adsorption und Orientierung der polaren, langkettigen Moleküle in der Grenzschicht Stahl-Epoxyharz zurückzuführen.

Beigemischte Stoffe

In lösungsmittelfreien Systemen werden neben den Epoxyharzen und Härtern eine große Anzahl von andern Stoffen eingesetzt. Diese Beimischungen werden vom Fabrikanten gewählt, um den gewünschten spezifischen Anwendungen zu entsprechen. Wir sprachen im Abschnitt über Epoxyharze schon von flüssigen Extendern, deren Zweck es ist, die Viskosität herabzusetzen und dabei auch das System zu verbilligen. Aus der großen Vielfalt der Zusatzstoffe wollen wir nun einige wichtige herausgreifen und näher besprechen. Zu diesen gehören Kohlenteer und Bitumen, Flexibilisatoren, Pigmente und Aggregate.

Kohlenteer/Epoxyharz-Kombinationen gelangten zuerst in den Vereinigten Staaten zur Entwicklung. Es wurde dort das «Epikote» 834 benutzt, wobei ziemlich viel Lösungsmittel nötig war, um die gewünschte Streichviskosität zu erreichen. Die Epoxy/Kohlenteer-Systeme, die später in Europa populär geworden sind, waren vielmehr als lösungsmittelfreie Systeme zu betrachten, da der Gebrauch von niedrigviskosen Harzen, wie «Epikote» 828 oder «Epikote» 815, nur wenig Zusatz von Lösungsmitteln forderte. Die auf dem Markt zur Verfügung stehenden Produkte haben sich vorzüglich bewährt, obgleich sich auch gewisse Nachteile zeigten. In einigen Ländern Europas ist die Kohlenteer produzierende Industrie nicht imstande, einen Teer von konstanter Qualität zu liefern. Die Farbenfabriken können deshalb nicht immer eine konstante Spezifikation ihrer Erzeugnisse garantieren. Der zweite Nachteil ist die Eigenfarbe, die in der Praxis durch Pigmentzusatz im besten Fall auf Schmutziggelb oder Rot geändert werden kann.

Da Bitumen in einer weit konstanteren Qualität auf dem Markt ist, erscheinen Kombinationen mit diesem Produkt interessant. Die Mischbarkeit mit Epoxyharzen ist jedoch viel begrenzter, so daß in der Praxis wenige und dann nur geblasene oder sonstwie thermisch behandelte Bitumina in Betracht kommen. Wenn trotzdem begrenzte Mischbarkeit vorliegt, kann mit flüssigen Aromaten öfters ein homogenes System erhalten werden.

Solche Extender des obengenannten Charakters sind in Epoxy/Bitumen-Systemen übrigens immer nötig, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu erzielen.

Wir möchten in allgemeinem Sinne postulieren, daß die lösungsmittelfreien Systeme mit geeigneten Extendern von niedriger Viskosität, wie beschrieben, in der Zukunft gegenüber Epoxy/Kohlenteer- oder Epoxy/Bitumen-Systemen bevorzugt werden sollten. Die bessere Farbe, die niedrigere Viskosität und der dadurch bedingte geringere Lösungsmittelbedarf und zuletzt auch die höhere Konstanz der Extender-Qualität sind die Aspekte, die zugunsten der Extender und gegen Kohlenteer oder Bitumen sprechen.

Bei richtiger Wahl des Extenders sind diese Systeme bezüglich des Verhaltens der Beschichtung (Härte, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit u.a.) und auch des Preises vollkommen den Kohlenteer- oder Bitumensystemen äquivalent.

Um eine höhere Flexibilität der Farbschichten zu erreichen, werden Flexibilisatoren verwendet. So werden z. B. Weichmacher hierfür eingesetzt. Es kann aber auch das Epoxyharz, der Härter oder der Extender die Funktion eines Flexibilisators übernehmen.

So wurde in den Vereinigten Staaten ein neues Epoxyharz, «Epon» 871 genannt, entwickelt, das Epoxyharzsystemen eine größere Flexibilität verleiht. Es besitzt eine Viskosität von ungefähr 5 Poise und ist völlig mischbar mit den gängigen Epoxyharzen. Die Beimischung von 871 zu lösungsmittelfreien Systemen erscheint daher angebracht. Da das Harz erst seit kurzer Zeit als Entwicklungsprodukt in Europa eingeführt worden ist, liegen noch keine näheren Angaben über seine Anwendung in der Praxis vor.

Aus der Gruppe der Härter wären die Polyaminoamide, die Imidazoline und die Thiokole zu nennen, die als Flexibilisatoren in lösungsmittelfreien Systemen fungieren können. Die Polyaminoamide und Imidazoline haben wir bereits im Kapitel «Härter» eingehend besprochen. Wir wollen daher an dieser Stelle die Thiokole näher betrachten.

So ist z. B. Thiokol EM-308, das chemisch den Polyaminoamiden nahesteht, ein Härter und zugleich auch

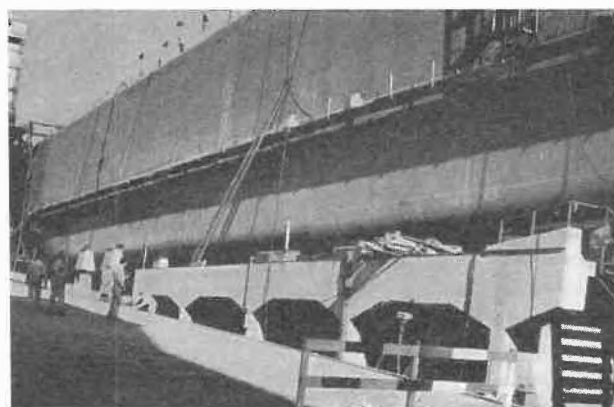


Abb. 1. Vorgrundierte Schiffswand

ein Flexibilisator. Wenn man den Zusatz dieses Produktes auf 100 Teile «Epikote» 828 von 75 auf 125 Gewichtsteile erhöht, fällt die Zugfestigkeit von 430 auf 35 kg/cm², die Bruchdehnung jedoch steigt von 15 auf 85 %. Die Thiokole haben eine ausgezeichnete Mischbarkeit. Mit dem niedrigviskosen Thiokol LP-3 kann man je nach Einsatz bis zu 100 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Harz die Flexibilität des Endproduktes in weiten Grenzen variieren. Ein Nachteil der Thiokole ist der Geruch, der jedoch nur während des Mischens und Auftragens unangenehm ist und nach der Durchhärtung völlig verschwindet.

Die Pigmente für lösungsmittelfreie Systeme erfordern keine besondere Aufmerksamkeit, bezüglich ihrer Funktion einen bestimmten Farbton bzw. einen gewünschten Füllungsgrad zu erzielen. Um Schichtdicken von mindestens 200 μ auch an vertikalen Wänden auftragen zu können, sind bestimmte rheologische Eigenschaften des Systems notwendig. Sie können mit Hilfe von Thixotropierungsmitteln, wie «Bentone» 38 oder «Aerosil», eingestellt werden.

Wenn es sich um dicke Schichten wie Fußbodenbeläge handelt, sind folgende zwei Punkte zu beachten:

1. Einerseits die geeignete Zusammensetzung des Bindemittels, ähnlich wie in Lacksystemen.
2. Andererseits die Füllung mit Pigmenten und grobkörnigen Füllstoffen, wenn ein maximales Volumen an mineralischen Aggregaten erwünscht ist.

Auf diese Weise kann der Anteil an teuren, harzhaltigen Bindemitteln gering gehalten werden, was einen wesentlichen Einfluß auf den Preis des Belages hat.

Vorbehandlung des Untergrundes

Abgesehen vom System Epoxyharz/«Versamid», das, wie bereits erwähnt, auf nassem Stahl aufgebracht werden kann, sind die für Epoxyharzlacksysteme geltenden Vorschriften der Vorbehandlung streng einzuhalten. Ausgedehnte Versuchsserien ergaben eindeutig, daß die beste Haftung durch vorheriges Strahlen mit Sand, Korund oder mit Stahlschrot erreicht wird. Die Entrostung durch Säurebeizen soll nur dann angewandt werden, wenn vorher angestellte Versuche gezeigt haben, daß die zu verwendende Beizmethode, das Waschen und Neutralisieren bzw. Phosphatieren, sich nicht nachteilig auf das Verhalten der Schutzschicht auswirkt. Eine Schnellprüfung kann durch einfaches Einhängen von kreuzförmig angekratzten Versuchsplatten in destilliertes Wasser bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Etwaige Unterrostungserscheinungen können so innerhalb kurzer Zeit festgestellt werden.

Großversuche im Schiffsbau in Holland ergaben eine ausgezeichnete Haftung, wenn die vorher gestrahlten und mit einer Epoxy/Zinkstaub-Grundierung geschützten Schiffsplatten und Profile mit einer lösungsmittelfreien Farbe versehen waren. Diese Art von Arbeitstechnik, gestrahlte und unmittelbar darauf mit einer Epoxy/



Abb. 2. Tankersektionen, vorgrundiert mit Epoxy/Zinkstaub-Grundierung

Zink-Grundierung gespritzte Platten zu verwenden, gelangt immer mehr in Schiffsneubauten zur Anwendung. Um z. B. die Innenseite eines Tanks mit lösungsmittelfreien Epoxysystemen zu beschichten, werden einfach die vorgrundierten und zum Bau verwendeten Stahloberflächen nach Beendigung der Konstruktion gespritzt, ohne daß irgendwelche Entrostungsarbeiten im Tank erforderlich sind. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen vorgrundierte Oberflächen auf der Werft.



Abb. 3. Auftrag auf eine Schiffswand durch luftloses Spritzen

Auftragsmethoden

Die klassische Auftragsmethode von Farben mit der Bürste ist bei lösungsmittelfreien Systemen ebenfalls möglich, doch ist das Anlegen von größeren Flächen für die Anstreicher sehr ermüdend. Erst wenn man durch Lösungsmittelzusatz die Streichfähigkeit verbessert, wird das Auftragen mit der Bürste erleichtert. Doch verliert man auf diese Weise die vorteilhaften Eigenschaften von lösungsmittelfreien Systemen.

Das Auftragen mit der Zweikomponentenspritzpistole wäre wohl die ideale Methode, doch gibt es noch immer keinen in der Praxis brauchbaren Apparat. Leider sind diese Geräte nicht genügend weit entwickelt, um auch unter schwierigen Umständen oder mit mäßig geschulten Arbeitskräften damit arbeiten zu können.

Einen großen Fortschritt ergab im letzten Jahr die ausgereifte Konstruktion eines luftlosen Spritzgerätes mit einer Einkomponentenspritzpistole. Das Gerät wird mit einem Druck von z.B. 5 atü, den man einem Kompressor oder direkt aus der Werksleitung entnimmt, betrieben. Jedoch wird dieser Druck auf etwa 120 atü hydraulisch multipliziert, und die Farbe wird mit diesem erhöhten Druck aus der Düse gepreßt. Die Farbe wird beim Austritt fein verteilt, ohne daß die beim normalen Spritzen vorkommenden, großen Luftvolumen

ausgestoßen werden. Zuzufolge der großen Arbeitsgeschwindigkeit der luftlosen Spritzpistole – es können in einer Stunde 150 m² mit einer Schichtdicke von 200 μ versehen werden – ist das Vorratsgefäß innerhalb von 10 Minuten entleert. So können auch mit diesem Gerät Systeme mit einem *potlife* von nur einer halben Stunde aufgetragen werden. Abb. 3 zeigt das Arbeiten mit dem luftlosen Spritzgerät an einer Schiffswand. Es ist sogar möglich, zwei Spritzpistolen an ein Vorratsgefäß anzuschließen, so daß die Gefahr der Gelierung des vorge-mischten Systems mit kurzem *potlife* äußerst gering ist. Die Ergebnisse an größeren Versuchsflächen auf Tanks und Schiffen haben uns zur Überzeugung gebracht, daß diese Auftragsmethode im heutigen Stadium die ökonomischste ist. Es ist beabsichtigt, in den kommenden Monaten einige Projekte mit Tausenden von Quadratmetern in Schiffstanks in dieser Weise auszuführen.

Obwohl man mit dem luftlosen Spritzgerät einen wesentlichen Fortschritt erzielen konnte, wird jedoch die Zweikomponentenpistole in Zukunft ganz wesentlich die Auftragsmethodik vereinfachen. Erst dann wird es möglich sein, ultraschnelle Härter einzusetzen, mit deren Hilfe man eine weitgehende Durchhärtung schon nach wenigen Stunden erreicht. Die derart beschichteten Flächen können dann innerhalb kurzer Zeit begangen werden.