

Jetzt auch in Farbe

Farbige Leichtreinigungs-Schichten auf Basis der Sol/Gel-Technologie

Jens Harenburg, Wolfen

Sol/Gel-Schichten mit Leichtreinigungseigenschaften sind hauchdünn, transparent – und bisher farblos. Aber das muss nicht so bleiben, denn mit den geeigneten Farbstoffen lassen sie sich in allen Regenbogenfarben einfärben. Die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften werden durch die Farbe nicht beeinträchtigt.



Abb. 1: Sol/Gel-Lösungen (a) und Sol/Gel-Schichten auf Aluminium (b): jeweils ohne (links) und mit Fluoreszenz-Farbstoff „S 0679“ (rechts)

Die Sol/Gel-Technologie ist ein mittlerweile anerkanntes chemisches Synthese-Verfahren zur Herstellung von anorganisch-organischen Mischpolymeren, so genannten Hybridpolymeren. Durch Funktionalisierung der einzelnen Komponenten ist eine breite Palette an funktionellen Sol/Gel-Beschichtungssystemen synthetisierbar, die nach Applikation und Trocknung im allgemeinen zu sehr dünnen, farblosen und transparenten Schichten führen. Ein Haupt-Anwendungsgebiet der Sol/Gel-Technologie liegt in der Herstellung von Leichtreinigungs- oder „Easy-to-clean“-Schichten. Inzwischen kann auch dem Wunsch nach farbigen Beschichtungen entsprochen werden.

Die Synthese anti-adhäsiv wirkender Sol/Gel-Systeme für Leichtreinigungsschichten erfolgt in einer Mischkondensation verschiedener Silane, bei der geringe Mengen eines perfluororganisch modifizierten Silans zugegeben werden [5]. Dabei entstehen Solpartikel, deren Oberflächen mit Perfluoralkyl-Gruppen funktionalisiert sind. Die Besonderheit dieser Perfluororganyl-Gruppen liegt in ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit. Vor allem aber zeigen sie so gut wie keine Wechselwirkung mit anderen Substanzen, entsprechend gering ist ihre Oberflächenspannung [6].

Die entstehenden Sol/Gel-Lösungen verhalten sich analog zu konventionell modi-

tion verschiedener Silane, bei der geringe Mengen eines perfluororganisch modifizierten Silans zugegeben werden [5]. Dabei entstehen Solpartikel, deren Oberflächen mit Perfluoralkyl-Gruppen funktionalisiert sind. Die Besonderheit dieser Perfluororganyl-Gruppen liegt in ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit. Vor allem aber zeigen sie so gut wie keine Wechselwirkung mit anderen Substanzen, entsprechend gering ist ihre Oberflächenspannung [6].

Die entstehenden Sol/Gel-Lösungen verhalten sich analog zu konventionell modi-

Easy-to-clean mit Sol/Gel

Mittels Sol/Gel-Prozess lassen sich funktionalisierte Partikel mit definierter Zusammensetzung im Nanometer-Bereich synthetisieren. [1,2]. Ausgangspunkt sind monomere Alkoxyverbindungen von Silicium oder Metallen [3,4], die in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator (Säure oder Base) zu instabilen Hydroxylverbindungen hydrolysieren und im weiteren untereinander unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Sauerstoffbrücken kondensieren. Infolge der Vielzahl an Modifizie-

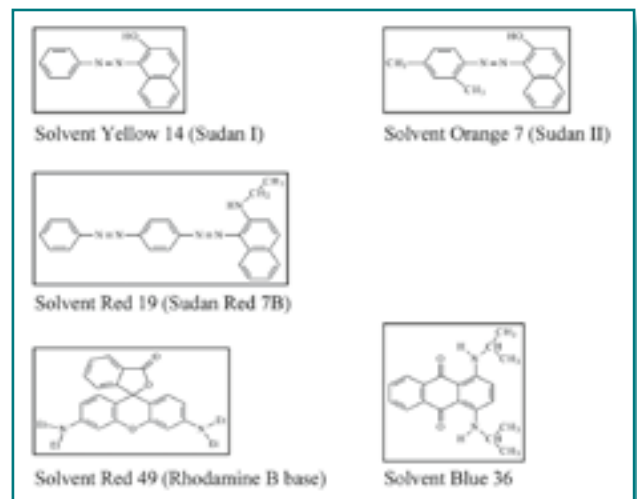


Abb. 2: Getestete „Solvent Dyes“

* Korrespondierender Autor.
Kontakt: Dr. Jens Harenburg
FEW Chemicals GmbH
T +49 3494 63 80 50
harenburg@few.de



Abb. 3: Farbige Sol/Gel-Lösungen, in der Mitte Sol ohne Farbstoff



Abb. 4: Farbige Sol/Gel-Beschichtungen auf Aluminium

fizierten Solen und lassen sich thermisch zu geschlossenen Schichten vernetzen. So entstehen Beschichtungen, die die relativ hohe Härte von Sol/Gel-Beschichtungen (Polysiloxan-Phase) mit einer durch die Perfluororganyl-Gruppen bedingten minimalen Oberflächenspannung vereinigen, die unter derjenigen von Siliconen und Perfluorpolymeren liegt [5]. Weitere Vorteile solcher Sol/Gel-Schichten liegen in ihrer geringen Schichtdicke (0,5 bis 5 µm) und ihrer Transparenz, wodurch die Optik und Haptik des Substrats nahezu vollständig erhalten bleiben.

Die breite Palette an Möglichkeiten, die solche dünnen, transparenten – bisher farblosen – Sol/Gel-Beschichtungssysteme eröffnen, ist mittlerweile anerkannt.

In verstärktem Maße wird jetzt auch der Wunsch nach farbigen Sol/Gel-Lösungen und -Beschichtungen laut. Im Folgenden soll die Möglichkeit der Herstellung derartiger dünner, transparenter und dabei farbiger Sol/Gel-Schichten bei Erhalt ihrer Funktionalität beschrieben werden.

Farbe für die Qualitätskontrolle

Bei klassischen Sol/Gel-Beschichtungen ist es in vielen Fällen relativ schwer, die Schicht-Qualität nach der Applikation und Vernetzung rein visuell zu begutachten. So sind kleine Beschichtungsfehler und insbesondere die Grenzen zwischen bereits beschichteten und noch nicht beschichteten Bereichen, etwa im Fall einer manuellen Sprühbeschichtung, nicht einfach zu erkennen. Eine Einfärbung der Schicht kann die Qualitätskontrolle erleichtern.

Für eine solche Anwendung ist ein Farbstoff sinnvoll, der gleichzeitig eine visuelle sowie eine messbare Schicht-Kontrolle ermöglicht. Daher fiel die Wahl auf einen Fluoreszenz-Farbstoff.

Die wesentlichen Eigenschaften, die bei der Entwicklung farbiger Sol/Gel-Beschich-

tungen weitestgehend erhalten bleiben sollen, sind eine relativ hohe Abriebbeständigkeit (Glanzverlust nach Taber Abraser < 10-15 %) und eine anti-adhäsive Oberfläche (Wasser-Kontaktwinkel > 100° und Hexadecan-Kontaktwinkel > 50°).

Für die Untersuchungen wurden im wesentlichen niedrigviskose (< 5 mPas) Beschichtungs-Lösungen mit einem Feststoffgehalt unterhalb 10 % auf Basis organischer Lösungsmittel eingesetzt. Es handelt sich dabei um sauerkatalysierte Einkomponenten-Systeme, die durch Mischkondensation verschiedener Silane erhalten werden. Die spezielle Oberflächen-Funktionalisierung wird durch Zusatz eines Perfluoralkyl-Silans erreicht. Nach Applikation und thermischer Vernetzung entstehen farblose, geschlossene und rissfreie funktionelle Sol/Gel-Schichten mit Trocken-Schichtdicken von 1 bis 2 µm.

In den Tests zeigte ein Cumarin-Farbstoff überzeugende Resultate. Der Farbstoff lässt sich sowohl vor der Sol-Herstellung als auch im Anschluss als reines Farbstoff-

Additiv zugeben. Bei Zugabemengen im Bereich von 0,05 bis 0,1 g Farbstoff pro 100 g Sol/Gel ist der Farbstoff sehr gut verträglich (Abb. 1).

Dieses eingefärbte Sol/Gel-System lässt sich ohne Beeinträchtigung vergleichbar zu seinem farblosen Analogon einsetzen. Tab. 1 stellt die ermittelten Parameter für Schichten zusammen, die mittels Rakelbeschichtung auf Polyesterfolie und mittels Sprühbeschichtung auf Aluminium aufgetragen waren. Einsetzbarkeit, Haltbarkeit und Applizierbarkeit sowie Schichtdicke und Haptik sind identisch. Auch die Leichtreinigungseigenschaften bleiben erhalten und die Abriebbeständigkeit ist sogar leicht verbessert.

Das neue farbige System eröffnet die Möglichkeit, während der Applikation auftretende Beschichtungsfehler und Schichtschwankungen zu erkennen und zu korrigieren. Auch eventuelle Beschädigungen der Schicht, beispielsweise infolge abrasiver Beanspruchung im ständigen Gebrauch, lassen sich schnell und einfach visuell erfassen.

► Tab. 1: Vergleich der Eigenschaften farbstoffhaltiger und farbloser Sol/Gel-Schichten

	farbloser Sol/Gel	Sol/Gel mit Farbstoff
Rakelbeschichtung auf PET-Folie (Vernetzung: 15min/130°C)		
Anti-Adhäsivität ^{a)} KW (Wasser)/KW (Hexadecan)	112°/68°	112°/68°
Abriebbeständigkeit ^{b)} Δ Glanz (100)/Δ Glanz (500)	6%/13%	5%/10%
Sprühbeschichtung auf Aluminium (Vernetzung: 15min / 150 °C)		
Haftung (Gitterschnitt) ^{c)}	Gt = 0	Gt = 0
Anti-Adhäsivität ^{a)} KW(Wasser)/KW (Hexadecan)	111°/67°	110°/67°

a) Anti-Adhäsivität: Kontaktwinkel (KW) gegen Wasser / gegen n-Hexadecan

b) Abriebbeständigkeit: Glanzverlust nach 100 / 500 Zyklen Taber Abraser (=> indirekt proportionales Maß für die Abriebbeständigkeit)

c) Haftung: Gt-Wert (Gitterschnitt)

Leichtreinigungs-Schichten in Regenbogenfarben

Außer Fluoreszenzfarbstoffen können auch andere Farbstoffe verwendet werden, um Sol/Gel-Systeme einzufärben. Die in Frage kommenden Farbstoffe müssen eine ausreichende Löslichkeit in Alkohol mitbringen, damit sie sich in dem Sol/Gel-System lösen. Sie müssen im sauren pH-Bereich von etwa 2 bis 3, der in Sol/Gel-Lösungen herrscht, beständig sein. Zudem sollten sie eine möglichst hohe Extinktion mitbringen, die auch Schichten von nur 0,5 bis 5 µm farblich erscheinen lässt.

Triarylmethan-Farbstoffe sorgen für besonders farbintensive Sol/Gel-Lösungen und -Beschichtungen. Zu den Farbstoffklassen, die die geforderten Qualifikationen mitbringen, gehören außerdem Polymethine und die unter der Bezeichnung „Solvent Dyes“ geführten Azo-, Xanthen- und Anthrachinonfarbstoffe (Abb. 2). Auch bestimmte Farbpigmente eignen sich zur Einfärbung von Flüssigkeiten. So lässt sich eine erstaunlich breite farbliche Vielfalt von Sol/Gel-Beschichtungslösungen erreichen (Abb. 3).

Die Farbstoffe aus Abb. 2 lassen sich bis zu Konzentrationen von 0,1 bis 0,25 g Farbstoff pro 100 g Sol/Gel zu verschiedenen Zeitpunkten der Sol-Synthese zudosieren, ohne dass eine Bodensatzbildung oder Entmischungen auftreten. Bei höheren Farbstoffmengen wird die Sättigungsgrenze erreicht bzw. überschritten.

Gängige Lackier-Methoden

Sol/Gel-Systeme, ob farblos oder farbig, können mit allen gängigen Lackier-Methoden auf verschiedene Substrate appliziert werden. Abb. 4 zeigt eine Auswahl farbiger Sol/Gel-Schichten, die per HVLP-Sprühtechnik auf Aluminium-Prüfbleche aufgetragen wurden.

Zur Bestimmung wesentlicher Schichtcharakteristika wurden flexible Polyester-Folien mittels Rakeln beschichtet und bei 130 °C vernetzt. Untersuchungen der Anti-Adhäsivität ergaben fast keine Unterschiede im Vergleich der farbigen und

► Tab. 2: Eigenschaftsvergleich verschiedener farbiger Sol/Gel-Beschichtungen auf Polyester-Folie (15 min / 130 °C)

Farbstoff	Anti-Adhäsivität		Abriebbeständigkeit	
	KW [°] (Wasser)	KW [°] (Hexadecan)	Glanzverlust [%] (100 Zyklen TA)	Glanzverlust [%] (500 Zyklen TA)
farblos	110	68	7,0	13,6
Solvent Yellow 14	110	68	5,1	10,9
Solvent Orange 7	112	67	4,6	9,3
Solvent Red 19	111	67	4,4	10,1
Solvent Red 49	111	68	2,9	5,8
Solvent Blue 36	111	67	3,9	8,8

KW = Kontaktwinkel
TA = Taber Abraser

der farbstofffreien Sol/Gel-Beschichtungen (Tab. 2). Der „Easy-to-clean“-Effekt der farblosen Basis-Sol/Gel-Beschichtung bleibt auch im farbigen Zustand erhalten.

Von besonderem Interesse ist der Einfluss der untersuchten Farbstoffe auf die Abriebbeständigkeit. Ohne Ausnahme führen die getesteten Farbstoffe – sowohl „Solvent Dyes“ als auch Triarylmethan-Farbstoffe – zu einer leichten bis signifikanten Verbesserung dieser Oberflächeneigenschaft (Tab. 2).

Eine weitere, insbesondere bei farbigen Beschichtungen relevante Eigenschaft ist die Farb- bzw. Licht-Stabilität bei Sonnen- (Tageslicht)-Bestrahlung. Die Tests ergaben, dass sowohl die „Solvent Dyes“ als auch die Triarylmethan-Farbstoffe im Vergleich zu Polymethin-Farbstoffen deutlich lichtstabiler sind. Ein leichtes Verblassen mit zunehmender Bestrahlungsdauer ist bei Beschichtungen, die Triarylmethane enthalten, allerdings zu beobachten. Ein Teil der „Solvent Dyes“ zeigt ein ähnliches Verhalten. „Solvent Yellow 14“ und „Solvent Blue 36“ und insbesondere „Solvent Red 49“ erwiesen sich dagegen als relativ licht- und farbstabil, sowohl im Sol/Gel als auch in der Beschichtung.

Bunt ohne Beeinträchtigungen

Die getesteten Farbstoffe können sowohl in „klassischen“ als auch in speziell modi-

fizierten Sol/Gel-Beschichtungssystemen in einem relativ weiten Konzentrationsbereich eingesetzt werden. Es resultieren über mehrere Wochen stabile farbintensive Sol/Gel-Lacksysteme, die mit den üblichen Lack-Applikationsmethoden auf verschiedenste Substrate (evtl. mit Vorbehandlung/Aktivierung) aufgetragen und thermisch bei Raumtemperatur bzw. oberhalb 100 °C vernetzt werden können. Selbst bei den für die Sol/Gel-Beschichtungen typischen dünnen Schichten mit Schichtdicken im Bereich von 0,5 bis 5 µm sind hohe Farbdichten erzielbar, ohne die Schichteigenschaften negativ zu beeinflussen.

Mit dem Einsatz der oben genannten Farbstoffe in Sol/Gel-Lacksystemen ergeben sich zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten. Neben den Aspekten einer Qualitätskontrolle steht der dekorative

► Ergebnisse auf einen Blick

- Die Sol/Gel-Technologie ist ein Verfahren zur Herstellung von anorganisch-organischen Mischpolymeren.
- Ein Haupt-Anwendungsgebiet sind transparente Leichtreinigungs-Schichten.
- Triarylmethane, Polymethine sowie Azo-, Xanthen- und Anthrachinonfarbstoffe („Solvent Dyes“) eignen sich zum Einfärben von Sol/Gel-Systemen.
- Die getesteten Farbstoffe können in einem weiten Konzentrations-Bereich eingesetzt werden. Auch Schichten im Bereich von 0,5 bis 5 µm Dicke lassen sich kräftig einfärben.
- Die wesentlichen Charakteristika der Beschichtungen, wie Anti-Adhäsivität und Abriebbeständigkeit werden durch die Farbstoffe nicht beeinträchtigt.
- Qualitätskontrolle und Design sind die wichtigsten Anwendungsgebiete für die farbigen Schichten.



• Dr. Jens Harenburg,

FEW Chemicals GmbH, studierte Chemie an der TH Leuna-Merseburg und promovierte 1996 an der MLU Halle-Wittenberg über „Die Wirkung von Farbstoffen und Heterocyklen auf die photochemischen Eigenschaften von Silberbromid-Mikrokristallen“. Seit 1997 ist er bei FEW Chemicals GmbH tätig, wo er sich mit der Entwicklung von Sol/Gel-Beschichtungssystemen beschäftigt.

Bereich im Vordergrund: Die Oberflächen-Funktionalität einer dünnen Sol/Gel-Schicht lässt sich nun mit speziellen Farbdesigns und Dekors kombinieren.

Zukünftige Arbeiten werden sich mit der Erweiterung der Farbpalette und den Möglichkeiten der Mischfarben-Herstellung durch Mischen von Farbstoffen im Sol/Gel sowie der Lösung technischer Fragen befassen. Bereits jetzt ist zu erkennen, dass sich hier noch ein weites Entwicklungsfeld eröffnet. In gleichem Maße ergeben sich zahlreiche neue Einsatz-Möglichkeiten für Sol/Gel-Beschichtungssysteme. ◀

► Literatur

- [1] *Brinker, C.J.; Scherer, G.W.*: Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., 1990.
- [2] *Schmidt, H. K.*: Das Sol-Gel-Verfahren, Chemie in unserer Zeit, 2001, Vol. 35, S. 176.
- [3] *Bradley, D.C.; Mehrotra, R.C.; Gauer, D.P.*: Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978.
- [4] *Mehrotra, R.C.*: Structure and Bonding, Springer Verlag, Berlin, 1992, Vol. 77, S. 1.
- [5] *Weigt, W.; Auer-Kanellopoulos, F.*: Nichthafte erwünscht – Leichtreinigungsschichten auf der Basis der Sol-Gel-Technologie, Farbe und Lack, 2004, Vol. 10, S. 20.
- [6] *Auer, F.; Harenburg, J.; Roth, C.*: Funktionelle Schichten auf Metallen: Maßgeschneiderte Eigenschaften durch Sol-Gel-Technologie, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 2001, Vol. 32, S. 767.



Mehr Informationen finden Sie unter
www.few.de

EC

European Coatings CONFERENCE

Furniture coatings

2 – 3 March 2010

Contrary to many other industry segments, the furniture coatings market is still dominated by solventbased materials. But also here the success of waterborne products seems unstoppable. Health and safety regulations imposed by the European Union have led to strong research and development activities, aiming at zero or low VOC materials. One of the challenges as regards furniture coatings is to offer high gloss and waterbased solutions at the same time – combining aesthetics with environmental requirements.

Talking about sustainability – one of the key words penetrating the coatings industry – also renewable resources for the formulation of furniture coatings can be used.

Mechanical and chemical resistance as well as UV and heat protection are further characteristics of furniture coatings that need to be taken into account.

Additives such as light stabilisers and UV absorbers can improve the performance of the coatings significantly.

The European Coatings CONFERENCE “Furniture coatings” will provide attendees with an update on current trends for furniture coatings. Renowned international experts will present their findings in terms of raw materials, formulations and applications.

The conference addresses R&D managers of coatings raw materials producers, coatings formulators, and end users across Europe and beyond.

In the morning of the first conference day the additional pre-conference tutorial “Basics of furniture coatings” will introduce participants to the basic materials and concepts that are at work in modern furniture coating systems.

All detailed information at

Vincentz Network · Plathnerstr. 4c · 30175 Hannover · Germany
Contact: Matthias Janz · T +49 511 99 10-273 · matthias.janz@vincentz.net
www.european-coatings.com/events/ecc53.cfm

Sponsored by
 **BYK**
Additives & Instruments

