

Neue aliphatische PU-Bodenbeschichtungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Polyurethanbasierende Beschichtungs- und Versiegelungssysteme haben sich in den vergangenen Jahrzehnten in den verschiedensten Anwendungsbereichen behauptet, wie z. B. Parkett- und Balkonbeschichtungen. So nehmen die PU-Beschichtungen heute auch bei den Industrieböden einen festen Platz ein. Die technische Ausführung dieser Bodenbeläge gilt nach wie vor als besonders anspruchsvoll, da man hier spezielle Anforderungen an die Chemikalienbeständigkeiten (Benzin, Öl, Bremsflüssigkeit, Säuren und Weichmacher) erfüllen muss. Bisher spielten in diesem Bereich die epoxidharzbasierten Beschichtungssysteme die marktbeherrschende Rolle.

Heute jedoch verstärkt sich der Trend hin zu VOC-freien Beschichtungssystemen auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Die Nachhaltigkeit der Produkte der chemischen Industrie spielt eine immer größere Rolle. Des Weiteren werden durch die R-40-Kennzeichnung der aromatischen Polyisocyanate aliphatische Systeme verstärkt nachgefragt. Die marktüblichen lichtechnen Polyurethansysteme sind eher für flexible Balkonbeschichtungen als für harte Industriebodenbeschichtungen geeignet.

Vernetzungsverhalten der Polyurethane

Die in der Polyurethanchemie grundlegenden Reaktionen werden in **Abbildung 1** beschrieben. Die Bildung von Polyurethanen beziehungsweise Polyharnstoffen hängt von den eingesetzten Edukten und den Aushärtungsbedingungen ab. Nicht nur die chemische Zusammensetzung des Bindemittels, sondern auch die Ausbildung eines homogenen und dichten Polymernetzwerkes ist eine weitere Voraussetzung, um bestmögliche Eigenschaften zu erhalten. Nur bei optimaler und

homogener Vermischung der hydroxyfunktionalen Polyole mit dem Polyisocyanat wird dies erreicht. Zwischen dem Polyol und dem Polyisocyanat laufen während der Topf- und Aushärtungszeit gleichzeitig mehrere Reakti-

onen ab. Die Hauptreaktion stellt die Bildung des Polyurethans aus den Hydroxylgruppen des Polyols und dem Polyisocyanat dar. Daneben entsteht Kohlendioxid und Polyharnstoff aus der Reaktion von Polyisocyanat mit Wasser (z. B. Luftfeuchtigkeit).

Beispielhafter Aufbau einer Industriebodenbeschichtung

Bei dem sogenannten Zweischichter (**Abb. 2**) wird neben dem Primer zusätzlich noch eine selbstverlaufende Verschleißschicht aufgebracht, so dass üblicherweise eine Schichtdicke von ca. 1,5 mm erreicht wird. Bei größeren Niveauunterschieden der Tragschicht ist das Aufbringen einer nivellierenden Beschichtung (levelling coat) optional möglich. Sollte eine mattierte Oberfläche gewünscht sein, ist der Auftrag einer entsprechenden Versiegelung notwendig (top coat).

Neue Polyole auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Ziel der Entwicklungen sollten neue Bindemittel für die ca. 1,5 mm starke Verschleiß-

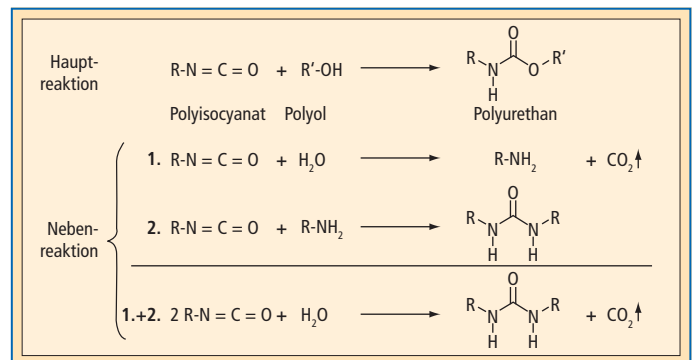


Abb. 1:
Typische Reaktionen der Polyurethane

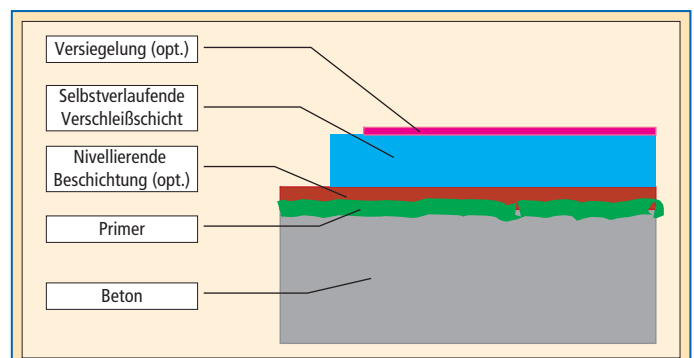


Abb. 2:
Aufbau des Zweischichters

* Hartmut Ottensmann
h.ottensmann@alberdingk-boley.de
Technisches Marketing Beschichtungen,
Polyurethan- und Acrylat-Dispersionen
Markus Dimmers,
Leiter Technisches Marketing Beschichtungen,
Polyurethan- und Acrylat-Dispersionen
Alberdingk Boley GmbH, Krefeld
Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von
Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover,
Vortrag, European Coatings Conference,
7.-8. Dezember 2010, Berlin

schicht des Zweischichters sein. Alberdingk Boley hatte sich zum Ziel gesetzt, folgende Entwicklungskriterien zu erfüllen:

- sehr hoher Anteil nachwachsender Rohstoffe
- extreme Hydrophobie
- breitere Anwendbarkeit (z. B. in Asien)
- leichtere Herstellbarkeit
- Einsatz preiswerterer Füllstoffe
- niedrige Viskosität
- optimierte Entlüftung
- besserer Verlauf
- höherer Füllgrad möglich
- hohe Wirtschaftlichkeit

Als Ausgangsrohstoff für diese neuen Polyole dient im Wesentlichen Rizinusöl, das durch verschiedene Verfahren mit Polyestern verzweigt wird. Durch die Synthese werden die niedrige Viskosität und die hohe Hydrophobie des Rizinusöls mit der Chemikalien- und Wetterechtheit der Polyester verknüpft. Dadurch entstehen Polyole mit unterschiedlichen Funktionalitäten und mechanischen Eigenschaften, die alle im Wesentlichen die o. g. Anforderungen erfüllen. Bei den neuen Alberdingk-Boley-Polyolen (nachfolgend AB

genannt) ist der Anteil der nachwachsenden Rohstoffe deutlich über der 50%-Marke (siehe auch **Tab. 1**).

Zur Herstellung selbstverlaufender Bodenbeschichtungen werden immer häufiger gefüllte Polyurethansysteme verwendet, da diese im Vergleich zu epoxidbasierenden Beschichtungen nicht so hart und spröde sind. Polyurethanbasierende Beschichtungen haben den Vorteil, bei hoher Härte gleichzeitig noch elastische Eigenschaften zu besitzen.

Bei der Verarbeitung der PU-Systeme ist es eminent wichtig, möglichst hydrophobe Polyole zu verwenden, da diese Systeme mit sehr feuchtigkeitsempfindlichen HDI-basierenden Polyisocyanaten umgesetzt werden (**Tab. 2**).

HDI-Polyisocyanate sind hinsichtlich der Reaktivität deutlich langsamer als aromatische Polyisocyanate. Daher ist bei aliphatischen Systemen der Einsatz von Katalysatoren unabdingbar. Diese Katalysatoren beschleunigen jedoch auch die Reaktion zwischen der Luftfeuchtigkeit und dem Polyisocyanat, was dann zur Blasenbildung führt. Daher ist die hydrophobe Eigenschaft des Polyols bei aliphatischen Systemen wesentlich wichtiger als bei aromatischen PU-Systemen. Wird diesem Punkt nicht genügend Beachtung geschenkt, kommt es zu einer sehr starken Blasenbildung im Film, die wiederum zu extrem unebenen Flächen führt (s. **Abb. 4, 5**).

Bestimmung des hydrophoben Charakters

Wie in **Abbildung 3** zu erkennen, ist bei Polyol 050 + Polyol 049 die Wasseraufnahme nach 21 Tagen Lagerung bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte (rLF) von 85 % deutlich höher als bei den AB-Polyolen 013 und 014. Dies bedeutet, dass Polyol 050 + Polyol 049 wesentlich hygroskopischer sind. Bei Verwendung von AB-Polyol 013 und 014 könnte man aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften Formulierungen prinzipiell auch ohne die Verwendung von Vakuumdissolvern und feu-

Abb. 4: Beschichtung nach Aushärtung von Polyol 050 + Polyol 049 mit PIC 1 Polyol 050 + Polyol 049

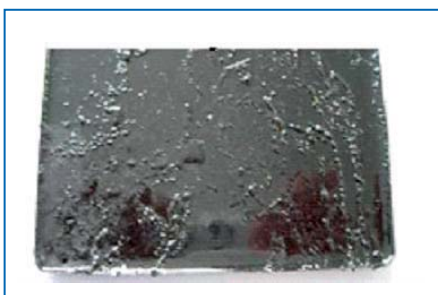
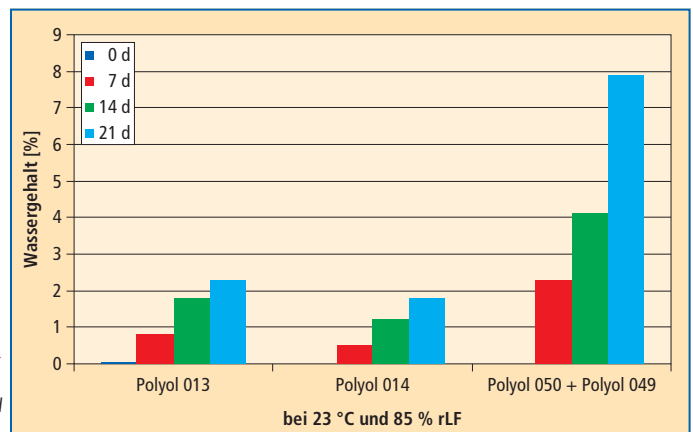


Abb. 5: Beschichtung nach Aushärtung von Polyol 014 mit PIC 1 Neue AB-Polyol 014



Abb. 3: Wasseraufnahme der Polyole nach Lagerung bei 23 °C und 85 % rLF



Tab. 1: Kennwerte der verwendeten 100% Polyole

	Polyoltype	OH-Gehalt [%]	Viskosität [mPas]	Anteil nachwachsender Rohstoffe
Neue AB-Polyole				
Polyol 013	verzweigt Polyesterpolyol	10,8	1 800	85
Polyol 014	verzweigt Polyesterpolyol	8,8	1 900	85
Bisherige Standardpolyole				
Polyol 050*	verzweigt Polyester/Polyetherpolyol	10,9	2 850	28
* = vernetzt mit HDI-basierenden PIC 1 (NCO : OH ~ 110%)				

Tab. 2: Kennwerte des verwendeten Polyisocyanates

	Polyisocyanat-type	Funktionalität	NCO-Gehalt [% auf FH]	Viskosität [mPas]	Lösemittelgehalt [%]
PIC 1	HDI-Trimer	~ 3,5	~ 23,0	1 200	0

ergetrockneten Rohstoffen herstellen. Dies erleichtert die Produktion und ermöglicht eher ihren Einsatz in Gebieten mit extrem hoher Luftfeuchtigkeit, wie zum Beispiel Asien. Die Auswirkungen bezüglich der hygroskopischen Eigenschaften bzw. der Hydrophobie der Polyole kann man den **Abbildungen 4 und 5** entnehmen.

Prüfung der neuen AB-Polyole

Die AB-Polyole wurden hinsichtlich der Haftzugfestigkeit (gem. DIN EN 13813 Pkt. 5.2.12), der Oberflächenhärte (gem. DIN 53505), der Bruchspannung und der Bruchdehnung (gem. DIN 53504) geprüft (**Abb. 6, 7**).

Aufgrund der ermittelten Haftzugwerte sind die Beschichtungssysteme gemäß der DIN EN 13813 [Abschnitt 5.2.12 Tab. 11] in die Klasse B 2,0 einzustufen.

Die neuen AB-Polyole haben einen extrem hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen und damit auch eine deutlich positivere

CO₂-Bilanz als Standard-Epoxidharzsysteme. Die neuen AB-Polyole 013 und 014 erfüllen die hohen Anforderungen an industrielle Bodenbeschichtungen. Nachhaltigkeit, Umweltfreundlichkeit und Funktionalität gehen bei den neuen AB-Polyolen Hand in Hand.

Neue wässrige UV-härtende Polyurethandispersion

Im Folgenden beschreiben wir die Versiegelungssysteme des Top Coats, des sogenannten Zweischichters (siehe auch **Abb. 2**).

Auch hier hat sich die Alberdingk Boley GmbH zum Ziel gesetzt, die bisherigen Systeme in ihrer Leistungsfähigkeit und Handhabung zu übertreffen. Hierzu wurde ein Teil der bestehenden AB-Produktpalette (Polyurethandispersionen, OH-funktionellen Acrylatdispersion und Hybride) mit der neu entwickelten UV-vertzbaren Polyurethandispersionen verglichen. Des Weiteren wurden verschiedene lösemittelbasierte Bindemittelsysteme untersucht.

Die in der Polyurethanchemie grundlegenden Reaktionen (**Abb. 1**) gelten sowohl für die oben beschriebenen Polyurethansysteme als auch für die wasserbasierenden Bindemittel.

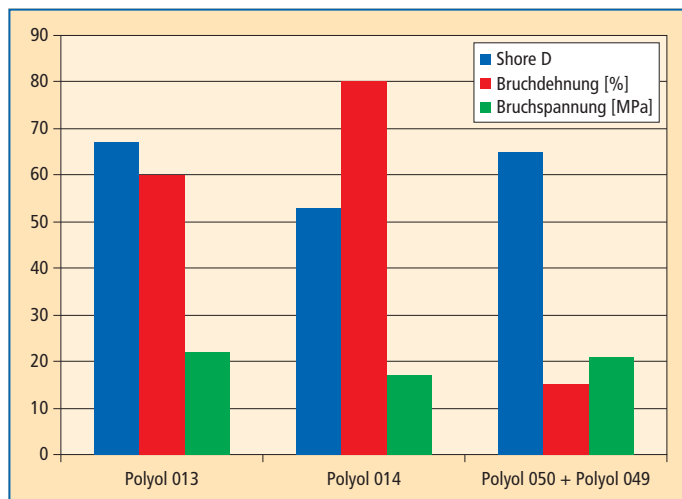
Mechanismus der UV-Härtung

Zur Härtung der wässrigen UV-Dispersionen wird nur der Wellenlängenbereich zwischen 270 und 400 nm genutzt. Der Härtungsprozess der wasserbasierten UV-vertzbaren Dispersionen erfolgt in zwei Schritten. Nach Applikation der Versiegelung muss zuerst das Wasser aus der Beschichtung verdunsten (**Abb. 8**). Anschließend erfolgt die radikalische Polymerisation mit Hilfe der UV-Anlage (**Abb. 9**).

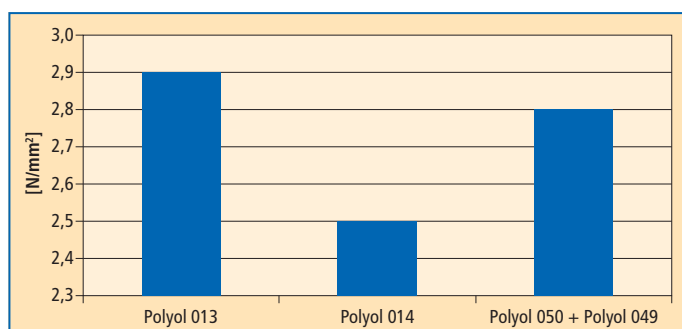
Bisherige Probleme der wasserbasierenden UV-vertzbaren Dispersionen

Obwohl die Vorteile der wasserbasierenden UV-vertzbaren Dispersionen auf der Hand liegen, waren sie für diesen Anwendungsbereich bisher nicht verwendbar. Dies beruhte im Wesentlichen auf den folgenden Gründen:

- 1) Durch den Mangel an mobilen UV-Anlagen, die alle Arbeitsschutzbestimmungen erfüllen, sowie durch den Mangel an UV-vertzbaren Dispersionen, die auf das Wellenspektrum der mobilen UV-Anlage abgestimmt waren, war es bisher nicht möglich, diese Dispersionen für Industrieböden zu nutzen.
- 2) Auch die Beständigkeiten gegenüber den Standardchemikalien rund um den Industriebodenbereich (z. B. Bremsflüssigkeit, Laugen, Säuren, verschiedenste Öle etc.) waren nicht ausreichend. Innerhalb kürzester Zeit waren die mechanischen Eigenschaften der Lacke durch die Einwirkung dieser Chemikalien zerstört.
- 3) Auf den versiegelten Flächen wurden auch Autos mit warmgefahrenen Reifen abgestellt; das heißt, die Reifen besaßen zu diesem Zeitpunkt eine Temperatur von ca. 50 °C. Bei vielen Dispersionen wird dabei die Glasübergangstemperatur (T_g) überschritten. Bei den nächsten Bewegun-



◀ **Abb. 6:**
Mechanische Eigenschaften



◀ **Abb. 7:**
Haftzugmessungen gemäß DIN EN 13813 Pkt. 5.2.12

gen der Reifen wird so der Verbund aus Reifen und Lackschicht vom Untergrund abgelöst.

Besonders kritisch war und ist insbesondere die sogenannte Reifenfestigkeit. Auch wenn die Filmintegrität gewahrt blieb, so konnte es zu unansehnlichen, dunkelbraunen Flecken kommen.

Durch intensive Forschungsaktivitäten ist es gelungen, nun auch wässrige UV-härtende Bindemittel zu synthetisieren, die in der Lage sind, die hohen Anforderungen an Industriebodenbeschichtungen in vollem Umfang zu erfüllen.

Kennwerte der getesteten Bindemittelsysteme

In **Tabelle 3** werden die unterschiedlichen Bindemittel bezüglich ihrer Charakteristik näher beschrieben. Wie aus der Tabelle zu entnehmen, wurden folgende Parameter variiert:

- unterschiedliche Bindemittelmorphologie
- OH-Gehalt
- Bindemittel auf Basis unterschiedlicher Rohstoffe (wasser- und lösemittelbasierende Systeme)

Tabelle 4 zeigt die Kennwerte der verwendeten Polyisocyanate. Nach Herstellung und Applikation der Lacke wurden diese dann entsprechend gehärtet. Anschließend wurden die Lackfilme bei 23 °C und 50 % rLF für sieben Tage gelagert.

Zuerst wurde die sogenannte Reifenfestigkeit (AB-Prüfmethode) geprüft, da Industriebodenbeschichtungen zumindest von Flurförderfahrzeugen befahren werden. Da jeder Reifen einzigartig ist, kommt man nicht umhin, verschiedene Reifentypen (Sommer / Winter) der diversen Hersteller vergleichend zu prü-

fen. Die Winterreifen der unterschiedlichen Hersteller zeigten sich erwartungsgemäß bezüglich der Verfärbungen wesentlich kritischer als die Sommerreifen. Dies ist auch nicht verwunderlich, da bei den Winterreifen weichere Gummisorten, größere Ölmengen, andere Alterungsschutzmittel und niedrigere Härten (geringere „Vernetzung“) zum Einsatz kommen (**Abb. 10**).

Bei den nachfolgenden Prüfungen wurde ein neuer ContiWinterContact TS 830 verwendet. Zuvor hatte sich herausgestellt, dass dieser bei den versiegelten Oberflächen be-

▼ **Tab. 3:** Kennwerte der Bindemittel

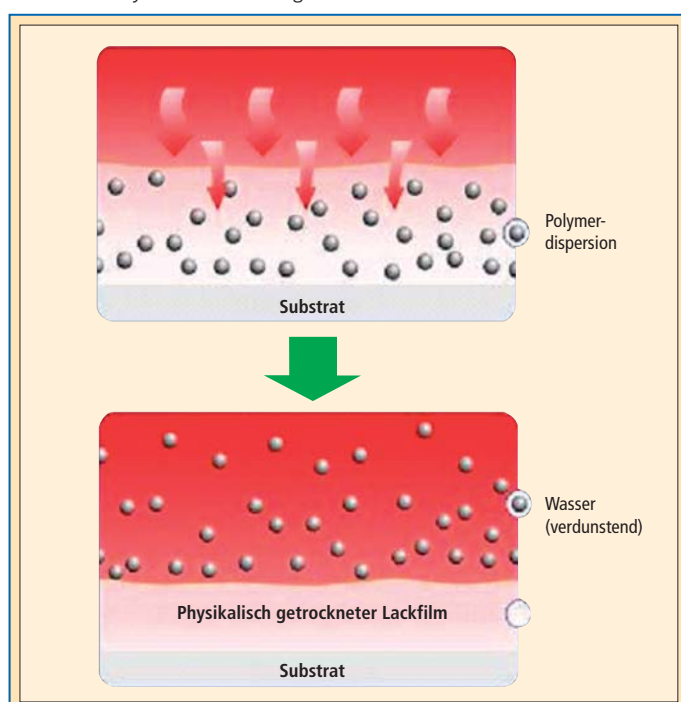
Bindemittel	OH-Gehalt [%] (Lieferform)	OH-Äquivalentgewicht	Lösemittelgehalt [%]	Bemerkung
UV-WB 1	k.a.	k.a.	~ 0	Multiphasen
UV-WB 2	k.a.	k.a.	~ 0	selbstvernetzende Dispersion
WB-Acrylat 3	1,8	944	~ 0	2K-Acrylatdispersion mit hydrophiliertem HDI vernetzt
SB PES 4	5,3	320	~ 35	mit hydrophobem HDI vernetzt
SB Acrylat 5	1,6	1 060	~ 40	mit hydrophobem HDI vernetzt

WB = wasserbasiert; SB = lösemittelbasiert

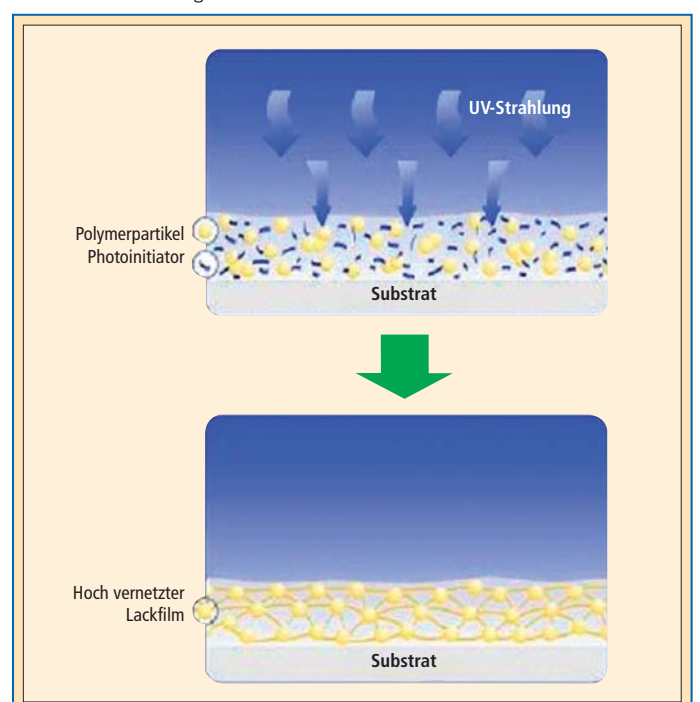
▼ **Tab. 4:** Kennwerte der verwendeten Polyisocyanate

	Polyisocyanattyp	Art der Hydrophilierung	Funktionalität	NCO-Gehalt [%]	Viskosität [mPas]	Lösemittelgehalt [%]
PIC 2	HDI-Trimer/Uretdion	CAPS	~ 3,0	~ 22,5	650	0
PIC 3	HDI-Biuret	k.a.	~ 3,5	~ 16,5	250	25

▼ **Abb. 8:** Physikalische Trocknung



▼ **Abb. 9:** UV-Härtung



sonders leicht Verfärbungen hinterlässt. Die neue UV-härtbare Dispersion UV-WB 2 war bei diesem Test mit dem lösemittelbasierenden System SB-PES 4 und dem AB OH-funktionellem Acrylatdispersion WB Acrylat 3 ebenbürtig.

Nahezu VOC-frei und chemikalienbeständig

Selbstverständlich wurden von UV-WB 1, UV-WB 2 und WB-Acrylat 3 VOC-Messungen durchgeführt. Dabei waren die Ergebniswerte so niedrig, dass man an der Nachweisgrenze lag. Der Einsatz von Lackadditiven, die heute noch meist Lösemittel enthalten, war bei den VOC-Messungen wesentlich gravierender.

Anschließend wurde noch die Chemikalienbeständigkeiten der Systeme überprüft, um fest-

zustellen, ob sie auch in dieser Hinsicht für die Industriebodenversiegelung geeignet sind (Abb 11).

Zuletzt wurde noch die Verschleißfestigkeit der Systeme mit Hilfe des Taber 5131 Abraser und CS-17 Rollen überprüft (Abb 12).

Wie aus o. g. Tests ersichtlich, ist es mit den von Alberdingk Boley neu entwickelten UV-härtbaren Systemen möglich, hochwertige Industriebodenversiegelungen herzustellen.

Mit Alberdingk Boley UV-WB 2 wurden mittlerweile mehrere Testflächen unter Baustellenbedingungen angelegt.

Bisher spiegeln sich die positiven Laborresultate an Hand der reklamationfreien Testflächen wider (Abb 13).

Fazit

Es zeigt sich, dass eine UV-härtbare Polyurethandispersion eine extrem schnelle Durchhärtung und hohe Chemikalienbeständigkeiten bieten kann. Vorteil dieser Problemlösung ist neben der Tatsache, dass VOC-frei gearbeitet werden kann, auch die im Vergleich zu bisherigen 2K-Systemen kurze und schnelle Einbauzeit.

Literatur

- [1] Manfred Bock, „Polyurethane für Lacke und Beschichtungen“, Vincentz Verlag (Hannover 1999)
- [2] Peter G. Garrat, „Strahlenhärtung“, Vincentz Verlag (Hannover 1996)

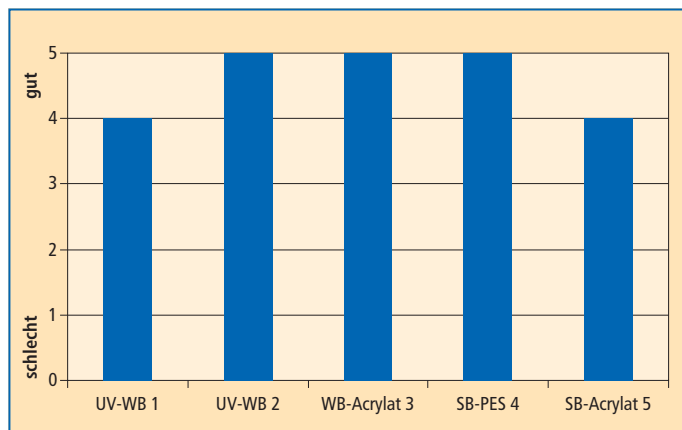


Abb. 13: Fußbodenbeschichtung in einer Tiefgarage mit guter Reifenfestigkeit



Abb. 10: Ergebnisse der o. g. Reifenfestigkeit im Überblick
0 = Prüffläche stark verändert bzw. zerstört
5 = keine Veränderung sichtbar

Abb. 11: Ergebnisse der Chemikalienbeständigkeiten im Überblick (0 = Prüffläche stark verändert bzw. zerstört, 5 = keine Veränderung sichtbar)

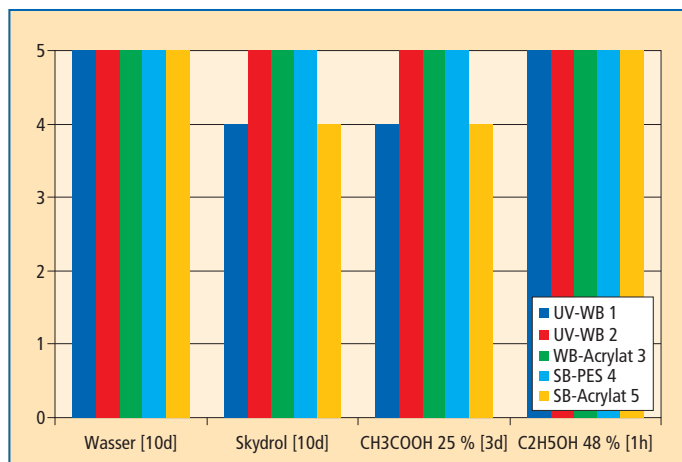


Abb. 12: Ergebnisse der Verschleißfestigkeitsprüfung im Überblick

