

Effekt ohne Nachteile

Spezielle Verkapselung macht Effektpigmente inert und witterungsbeständig

In Thermoplasten erzeugen Perlglanzpigmente auffallende Effekte. Dabei beeinflusst die natürliche Fotoaktivität von TiO_2 die Stabilität der Polymermatrix. Anders als bei marktüblichen organischen Stabilisierungen senkt die anorganische Verkapselung die Fotoaktivität von Effektpigmenten signifikant. Dies eröffnet neue Gestaltungsmöglichkeiten für Kunststoffprodukte mit starker UV-Belastung.

Die Auswahl eines Kunststoffs für eine bestimmte Anwendung erfordert oft die Sichtung zahlloser Datenblätter und Artikel. Anschließend muss der Kunststoff noch mit Additiven wie Lichtstabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren und Antioxidationsmitteln modifiziert werden. Warum sollte man nach diesem zeitraubenden Prozess ein Farbmittel zufügen, das

die Eigenschaften des Kunststoff-Additiv-Systems negativ beeinflussen oder in dem so sorgfältig ausgeklügelten System gar eine unzureichende chemische Beständigkeit oder Lichtechtheit hervorrufen könnte? Natürlich möchte man das vermeiden, aber der Einfluss eines Farbmittels auf ein fein abgestimmtes System wird allzu oft übersehen. Jedes Farbmittel,

das zu einem komplexen System aus Kunststoff und Additiven hinzugefügt wird, muss also möglichst reaktionsträge sein, damit es nicht zu Wechselwirkungen mit unerwünschten Folgen kommt.

Für die in der Automobil-, Elektronik-, Konsumgüterindustrie sowie weiteren Märkten begehrten Metalleffekte gibt es für masseingefärbte Formteile zwei



Egal, ob im Auto, bei Konsumgütern oder mobilen Endgeräten, metallischer Glanz ist gefragt. In Lacksystemen haben sich über viele Jahre hinweg organisch beschichtete TiO_2 -Perlglanzpigmente etabliert. Nun geht der Trend in Richtung masseingefärbter Kunststoffbauteile inklusive neuer Stabilisierungsadditive (© stock.adobe.com/Surrender)

mögliche Additivierungen: Metalleffekt-Pigmente oder Schicht-Substrat-Effektpigmente.

Metalleffekt mit Pigmenten hoher Stabilität

Die Metalleffekt-Pigmentindustrie hat in der Vergangenheit eine Vielzahl von Modifikationen von Metallpigmenten entwickelt, die Wechselwirkungen zwischen den Metallpigmenten und dem Kunststoff-Additiv-System reduzieren. Manche funktionieren besser als andere, aber Metalleffekt-Pigmente haben einen wesentlichen Nachteil: die eingeschränkten Möglichkeiten einer Farbgestaltung in Kombination mit anderen Farbmitteln aufgrund der von Natur aus opaken Farbe des Metallteilchens. Effektpigmente auf der Basis von Schicht-Substrat-Partikeln sind aufgrund ihres „Perlglanzeffekts“ wohlbekannt und ermöglichen die Formulierung eines viel breiteren Farbspektrums als Metalleffekt-Pigmente.

Bild 1 zeigt eine klassische Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme eines TiO_2 -basierten Effektpigments. Für die Wirkung eines jeden Effektpigments ist die Kombination aus Substrat und Beschichtung wesentlich, hier Glimmer mit einer TiO_2 -Beschichtung. Über viele Jahre hat die von der Automobilindustrie vorangetriebene Entwicklung organisch beschichtete Versionen mit verbesserter Witterungs- und Lichtbeständigkeit in Lacksystemen hervorgebracht. Jetzt geht der Trend zunehmend dahin, lackierte Bauteile, z. B. für die Automobilindustrie, durch lackfreie, in der Masse eingefärbte Kunststoffbauteile zu ersetzen. Das spart Gewicht und reduziert den Kraftstoffverbrauch. Auch bei der Herstellung der Bauteile entfällt die energieaufwendige Trocknung des Lacks und verbessert ebenfalls die CO_2 -Bilanz. Witterungs- und Lichtbeständigkeit dieser Pigmente müssen dieselben Kriterien erfüllen, wie die Ausführungen für Lacke.

Temperaturstabile Pigmentverkapselung für hohe Beständigkeit

Die organisch beschichteten Versionen können nicht effektiv in thermoplastischen Kunststoffen verwendet werden, da die organische Beschichtung bei Prozesstemperaturen oberhalb von 200°C eine schlechte Wärmebeständigkeit hat.

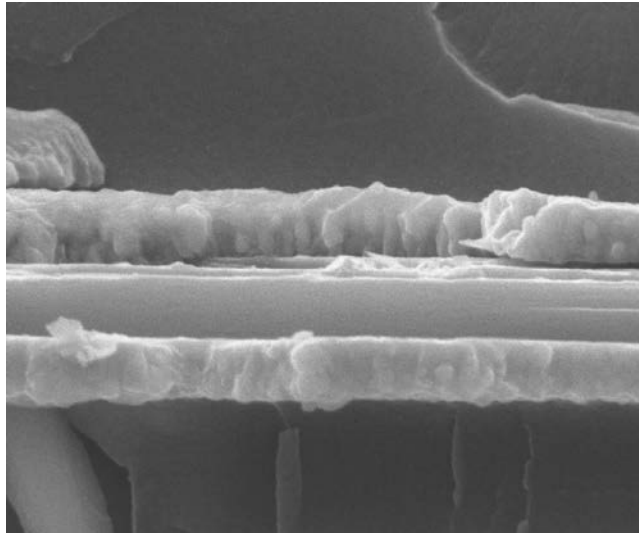


Bild 1. Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme eines TiO_2 -basierten Effektpigments
(© Merck)



Bild 2. Vergleichstests zur Dunkelvergilbung mit unterschiedlichen Verkapselungsarten. Iriodin 119 Way zeigt nach 284 h Exposition mit UV-Strahlung im Gegensatz zu dem Standard-Pigment rechts keine Vergilbung (© Merck)

In ähnlicher Weise verhindert die organische Beschichtung nur sehr ungenügend thermische oder fotochemische Reaktionen, die möglicherweise ebenfalls stattfinden. Effektpigmente, die den bei der Kunststoffverarbeitung eingesetzten Temperaturen standhalten können, sind normalerweise fotokatalytisch aktiv und reagieren daher mit dem gesamten System, in das sie eingebracht werden. Es ist für jedes Farbmittel, speziell für Metalloxid-Schicht-Substrat-Pigmente, ein besonders hoher Anspruch, gleichzeitig witterungs-, licht- und wärmebeständig, sowie darüber hinaus auch noch chemisch und fotochemisch reaktionsträge zu sein. Deswegen hat die Merck KGaA, Darmstadt, die Way-Technologie entwickelt. Mittels einer anorganischen, keramikartigen Verkapselung der Pigmentoberfläche ist es gelungen, ein Farbmittel bereitzustellen, das in dem zugesetzten System fast gar nicht reagiert. Es kann einem durchformulierten Kunststoff-Additiv-System beigemischt werden, ohne das unerwünschte fotokatalytische Reaktionen folgen.

Way ist ein Akronym, das für „Weathering and Anti-Yellowing“ (Bewitterung und Anti-Vergilbung) steht. Während „Vergilbung“ oft der Alterung und Bewitterung zugeschrieben werden kann, ist dies im Fall von mit Titandioxid umhüllten Schicht-Substrat-Effektpigmenten auch eine chemische Reaktion zwischen der chemisch aktiven Oberfläche dieser Effektpigmenttypen und Phenolgruppen. Diese verursacht eine Vergilbung auch in Abwesenheit von Licht. Daher ist das Phänomen auch als „Dunkelvergilbung“ bekannt. Zwar sind oberflächenbehandelte Pigmenttypen zur Minderung der Reaktion von einer Reihe von Herstellern erhältlich, doch variiert ihre Wirkung von nahezu wirkungslos bis zu einer erheblichen Unterdrückung der „Dunkelvergilbung“, wie im Fall von oberflächenmodifizierten Iriodin-Pigmenten der Güte KU26 und Miraval-Pigmenten der Güte KU28.

Der Effekt wird durch Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Pigments verursacht. Sie reagieren in Abwesenheit von Licht mit bestimmten Phenolver- ➤

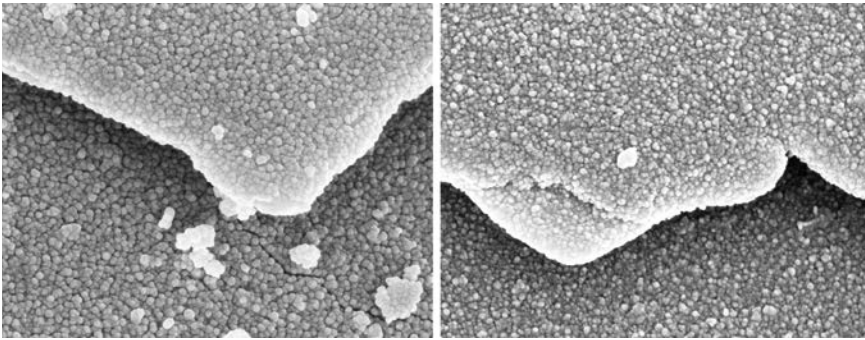


Bild 3. REM-Bild der Perlglanzpigmente Iridin 103 (links) und Iridin 103 Way (rechts). Die neue Stabilisierung beeinflusst die optischen Eigenschaften des Pigments nicht (© Merck)

Deformation	IR 6163 Way	Aluminium-Pigment
permanent	7,07 mm	16,41 mm
elastisch	18,94 mm	17,91 mm
gesamt	26,01 mm	34,31 mm

Tabelle 1. Ergebnis eines mikromechanischen Kratztests zur Quantifizierung der Deformation beim Einsatz von 1% Iridin 6163 Way bzw. 1% Aluminium-Pigment in PP. Bedingungen: 1000 h im Sun-Tester gemäß DIN EN ISO 11341 (Quelle: Arbeitskreis für Werkstoffprüfung, Hochschule Darmstadt)

bindungen, die in vielen Antioxidationsmitteln enthalten sind. Diese funktionellen OH-Gruppen entstehen während des Fertigungsverfahrens und können je nach Hersteller in minimalem bis erheblichem Ausmaß auftreten. Je größer die Zahl dieser OH-Gruppen, desto anfälliger ist das Pigment für die „Dunkelvergilbung“. Höhere Anforderungen an die

Qualität der Pigmente bedingen ein geringeres Aufkommen solcher Hydroxylgruppen. Allerdings können die OH-Gruppen nicht gänzlich vermieden werden und selbst mit den branchenführenden Gütegraden KU26 und KU28 kann Vergilbung im Dunkeln unter extremen Umständen immer noch auftreten, zum Beispiel, wenn das verpackte Produkt einen hohen Butylhydroxytoluol(BHT)-Gehalt aufweist.

Um das Phänomen weitestgehend zu vermeiden, wird das Pigment bei der Way-Stabilisierung verkapselt, sodass die oberflächenaktiven OH-Gruppen nicht mehr mit Phenolen in Kontakt geraten und somit jede Reaktion unterbunden wird. **Bild 2** zeigt die unterschiedlichen Vergilbungsgrade in Abhängigkeit der Verkapselungsart. Vergleichstests mit einem Standardpigment, einem Pigment der Güte KU26 und Way-Stabilisierung in Gegenwart von BHT zeigen eine erheb-

lich geringere Vergilbung im Dunkeln vom Standardpigment (rechts) über KU26 (Mitte) bis hin zu überhaupt keiner Vergilbung mit Way (links) nach Exposition mit UV-Strahlung in Gegenwart von Feuchte.

Voller Effekt aufgrund robuster Stabilisierung

Ein weiterer, durch TiO₂-haltige Effektpigmente ausgelöster Aspekt der Vergilbung ist der oxidative Abbau des Kunststoffes und der darin befindlichen Additive durch UV-Strahlung. TiO₂ ist von Natur aus fotokatalytisch aktiv und kann in Gegenwart von UV-Strahlung bei einer ganzen Reihe von Kunststoffen zu Vergilbung und Veränderung der physikalischen Eigenschaften führen, bis hin zu einem möglichen vorzeitigen Produktversagen. Die Hersteller von Titandioxid-Pigmenten verfügen über ein breites Spektrum an behandelten und beschichteten Varianten, die eine hohe Lichtechtheit und chemische Beständigkeit aufweisen. Fast alle dieser von der TiO₂-Pigmentindustrie genutzten Systeme können nicht bei Schicht-Substrat-Effektpigmenten eingesetzt werden, da sie den Brechungsindex der Schicht und somit Farbe und Effekt negativ beeinflussen.

Verwendet werden können nach bisherigem Stand der Technik lediglich organische Beschichtungen, die jedoch gängigen Temperaturen bei der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe nicht standhalten. Die Way-Stabilisierung wurde entwickelt, um bei Perlglanz-Effektpig-

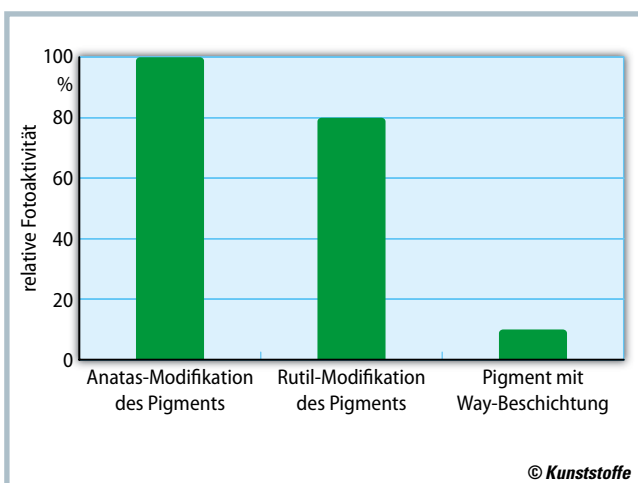


Bild 4. Relative Fotoaktivität verschiedener Verkapselungsarten. Sie hat einen direkten Bezug zur Lichtbeständigkeit des Gesamtsystems und ist beim Pigment mit Way-Beschichtung am niedrigsten (Quelle: Merck)

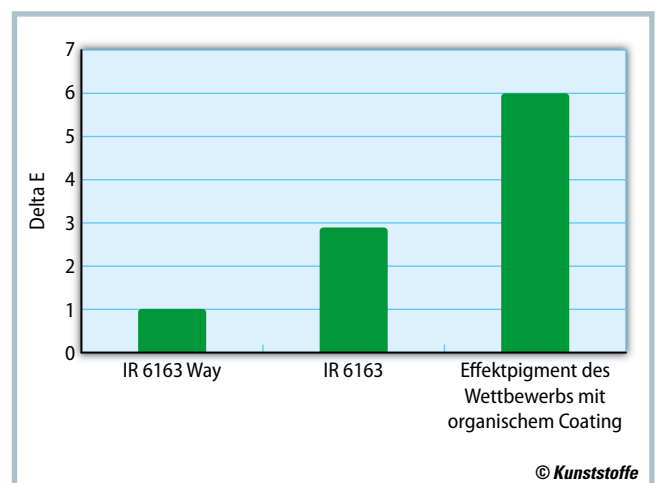


Bild 5. Farbveränderung Delta E: Iridin 6163 Way im Vergleich zu Iridin 6163 sowie zu einem Wettbewerber-Perlglanzpigment mit organischem Coating, jeweils mit 1% in PMMA nach 5000 h im Sun-Tester gemäß DIN EN ISO 11341 (Quelle: Merck)

menten eine gleichwertige oder bessere Lichtbeständigkeit und chemische Beständigkeit wie bei hochbeständigen TiO_2 -Pigmenten zu erreichen. Dabei sollte der Perlglanzeffekt bewahrt werden und die Beschichtung gegenüber hohen Temperaturen beständig sein. Die Way-Stabilisierung ist für alle Kunststoffe und Anwendungen geeignet. Selbst unter dem Mikroskop gibt es fast keinen Unterschied in der Wirkung zwischen der Way-Version eines Effektpigments und seiner Nicht-Way-Version (**Bild 3**).

Geprüfte Funktionalität und Farbstabilität

Das führt dazu, dass der optische Metall-effekt erhalten bleibt. Das Geheimnis liegt zwischen den Schichten und ist somit nicht leicht erkennbar. Im Ergebnis wird die bisher bekannte Fotoaktivität von TiO_2 -basierten Effektpigmenten nahezu vollständig aufgehoben. **Bild 4** veranschaulicht die relative fotokatalytische Aktivität eines Way-beschichteten Perlglanzpigments gegenüber einem mit Anatas und einem mit Rutil- TiO_2 umhüllten Effektpigment. Diese fotokatalytische Aktivität hat einen direkten Bezug zur Lichtbeständigkeit des Gesamtsystems. Sie kann sich auf den Kunststoff und eventuell verwendete Additive auswirken. Es wurden auch Wechselwirkungen mit Lichtstabilisatoren beobachtet, deren Wirksamkeit reduziert wurde. Wenn keine Effektpigmente mit Way-Stabilisierung verwendet werden, kann die sorgfältig abgestimmte Polymer-Additiv-Formulierung ihre Wirkung verlieren und die Langzeitbeständigkeit mechanischer Eigenschaften beeinflussen.

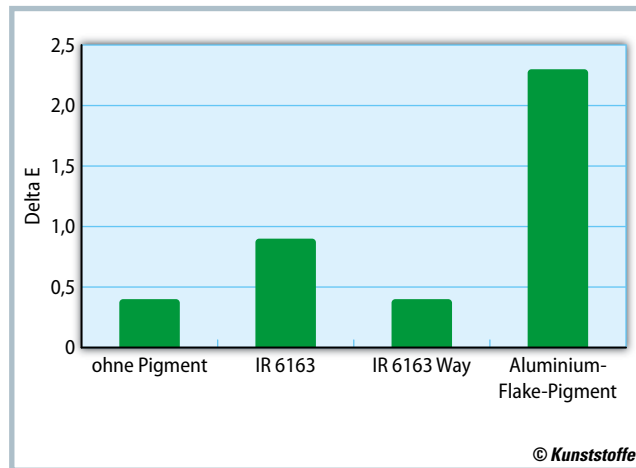


Bild 6. Die Farbveränderung Delta E verschiedener Pigmente mit 1% in PP, gelagert für 35 Tage in 5-prozentiger Ammoniaklösung (Quelle: Merck)

Tests, in denen Way und das entsprechend unbehandelte Pigment mit einem Wettbewerbsprodukt verglichen werden, zeigen erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Lichtbeständigkeit gegenüber Farbveränderungen (Delta E). Der in **Bild 5** gezeigte Test wurde gemäß DIN EN ISO 11341 über 5000 Stunden an Proben mit 1% Pigment in Polymethylmethacrylat (PMMA) durchgeführt.

Die Way-Stabilisierung reduziert nicht nur die Wechselwirkungen in dem Compound-System und verbessert so die Licht- und Farbbeständigkeit, sie weist auch eine hervorragende chemische Beständigkeit auf. Bei vielen Anwendungen kann es zum Kontakt mit reaktiven Materialien kommen. Schädliche Autoabgase enthalten viele reaktive Stoffe, die sich verheerend auf Kunststoffkomponenten in ihrer Umgebung auswirken. Die Way-Stabilisierung macht das ganze System widerstandsfähig gegenüber diesen schädlichen Substanzen und trägt zum Erhalt der

Farbe und der physikalischen Eigenschaften bei.

Chemisch langzeitstabil

Für die Prognose der chemischen Beständigkeit wurden Polypropylen-Formulierungen, die ein Way-Pigment, ein Nicht-Way-Pigment bzw. Aluminium enthalten, in Ammoniaklösung getaucht und deren Farbveränderung Delta E gemessen (**Bild 6**). Selbst im Vergleich mit anderen Methoden zur Erzeugung von metallischen Effekten hat Way hinsichtlich Farbbeständigkeit, chemischer Beständigkeit sowie unterbundener Wechselwirkungen mit dem Gesamtsystem Vorteile und ermöglicht ein breites Spektrum an Farbgebung.

Veränderungen der Oberfläche nach Langzeitanwendung von Kunststoffen zu identifizieren und qualifizieren, ist ein wichtiges Qualitätskriterium. In diesem Fall wurden Oberflächenschädigungen durch visuelle Beurteilung und mikro- ➤



Bild 7. Mikrorisse nach 400 h im Sun-Tester gemäß DIN EN ISO 11341 von Iridin 6163 Way (links) und Aluminium-Flake-Pigment mit 1% in PP (rechts) (© Merck)

mechanische Untersuchungen mit einem UST (Universal-Surface-Tester, Hersteller: Innowep GmbH, Würzburg) durchgeführt. Die Ergebnisse der mikromechanischen Prüfungen der Kratzfestigkeit (**Tabelle 1**) bestätigen die visuellen Unterschiede (**Bild 7**) zwischen zwei identischen Formulierungen von Way und Aluminium in Polypropylen-Copolymer nach der Einwirkung von UV-Strahlung. Das Way-Pigment führt zu einer geringeren Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften als das Aluminium-Pigment.

Im Vergleich zu Aluminium-Pigmenten ist die gesamte mechanische Stabilität eines Kunststoffbauteils nach der Bewitterung beim Einsatz von Way-Pigmenten deutlich verbessert. Zum Einsatz kam ein Falltest, entwickelt vom Arbeitskreis für Werkstoffprüfung der Hochschule Darmstadt (**Bild 8**). Verglichen wurden zwei verschiedene Prüfkörper aus PP mit je 1% eines Way-Effektpigments bzw. eines Aluminium-Pigments. Die Falltests wurden nach einer 6-monatigen Freibewitterung durchgeführt. Das Muster mit 1% eines Way-Pigment eingefärbt zeigt eine 10-fach höhere Stabilität als das gleiche Muster eingefärbt mit 1% eines Aluminium-Pigments (**Tabelle 2**).



Bild 8. Aufbau eines Falltests zur Ermittlung der mechanischen Stabilität beim Einsatz von 1% Iridin 6163 Way bzw 1% Aluminiumpigment in PP (© Arbeitskreis für Werkstoffprüfung, Hochschule Darmstadt)

Fazit

Die Way-Stabilisierung ermöglicht Metalleffekte in einer großen Vielfalt von Kunststoffen für Anwendungen, die extremen Umweltbedingungen standhalten müssen. Sie weist minimale Reaktivität mit dem System auf und erreicht im Vergleich zu normalen Metalleffekt-Pigmenten eine verbesserte Langzeitbeständigkeit – sowohl hinsichtlich der Farbe als auch der physikalischen Eigenschaften. Die thermische Beständigkeit der Way-Stabilisierung ermöglicht ihren Einsatz in allen thermoplastischen Kunststoffen und garantiert auch hier eine anhaltende Stabilisierung. ■

Die Autoren

Dr. Laurent Deloux ist seit 2016 Leiter des Kunststoff-Technikums bei der Merck KGaA, Darmstadt, laurent.deloux@merckgroup.com

Dr. Marc Hunger ist seit 2014 Leiter des Globalen Marketings bei der Merck KGaA, marc.hunger@merckgroup.com

Gordon Price ist seit 1993 im Technischen Vertrieb bei der Merck KGaA, gordon.price@merckgroup.com

Dr. Volker Wilhelm ist seit 2006 Leiter der Anwendungstechnik Druck und Kunststoff bei der Merck KGaA, volker.wilhelm@merckgroup.com

Service

Digitalversion

➤ Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/6698889

English Version

➤ Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

Pigment-Typ	Aluminium-Pigment	Way-Effektpigment
Fallhöhe in [m] eines 1 kg Gewichts	0,03	0,5
Fallgeschwindigkeit bei Auftreffen [m/s]	0,77	3,13
resultierende Energie [J]	0,29	4,90

Tabelle 2. Ergebnisse eines Falltests zur Ermittlung der mechanischen Stabilität (Fallhöhe bis zum Materialbruch). Verglichen wurden zwei verschiedene Prüfkörper aus PP mit 1% Iridin-6163-Way-Pigment und 1% Aluminium-Pigment nach 6-monatiger Freibewitterung (Quelle: Arbeitskreis für Werkstoffprüfung, Hochschule Darmstadt)