103 Gruppeneinteilung von Deckfarben auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen aus dem Jahre 1972

Von H. Herfeld und K. Schmidt

Nachdem in einer vorhergehenden Veröffentlichung über die Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung von Deckfarben mittels Infrarotspektroskopie berichtet wurde, wird in der vorliegenden Arbeit der Vorschlag einer Gruppeneinteilung von Deckfarben behandelt. Zwischen der analytisch feststellbaren Zusammensetzung handelsüblicher Deckfarben und den erzielten Eigenschaften damit hergestellter Filme bestehen nach den durchgeführten Untersuchungen klare Beziehungen. Daher kann auf dieser Grundlage ein Einteilungsprinzip entwickelt werden, das dem Praktiker gestattet, zu einem systematischeren Einsatz der fast unübersehbaren Vielfalt auf dem Markt befindlicher Handelsprodukte zu kommen, als das bisher ohne diese Kenntnis möglich war.

In a previous publication an account was given of the deter-mination of the material composition of pigmented finishes by means of infra-red spectroscopy. In the present work a proposal is made for the division of pigmented finishes into groups. According to the investigations carried out there is a distinct relationship between the analytically determined composition of commercial pigmented finishes and the properties attained by the films resulting from them. Hence on this foun-dation a basis of Classification can be developed which en-ables the technologist to achieve a more systematic utilisa-tion of the almost boundless multiplicity of commercial prod-ucts than was possible without this knowledge.

Seit der intensiven Entwicklung auf dem Gebiet der Deckfarben nach dem Zweiten Weltkrieg sind in der Fachliteratur aller Länder so zahlreiche Aufsätze über die Eigenschaften von Deckfarben und den zweckmäßigen Aufbau von Deckbeschichtungen erschienen, dass es unmöglich ist, alle diese Veröffentlichungen im Literaturverzeichnis anzuführen, zumal die Angaben in vielen Aufsätzen auch durch die Entwicklung inzwischen wieder überholt sind. Es gibt aber auch einige sehr interessante Mitteilungen, in denen über systematische Untersuchungen über die Eigenschaften der verschiedenen Bindemitteltypen und der damit erhaltenen Filme berichtet wird1. Den meisten dieser Untersuchungen haftet aber der Nachteil an, dass nur Eigenschaften registriert werden, ein tieferes Eindringen in die Beziehungen zwischen ihnen und der Zusammensetzung der untersuchten Materialien aber fehlt. Wenn der Praktiker alle diese Veröffentlichungen durchliest, um sich auf diesem Gebiet etwas mehr Klarheit zu verschaffen, so wird er bald resignieren, weil er zwar ein umfangreiches Zahlenmaterial findet, aber kein wirklich brauchbares Einteilungsprinzip, das gestattet, eine klare Einordnung vorzunehmen. So ist er bei der heute fast unübersehbaren Vielfalt der auf dem Markt befindlichen Handelsprodukte auf ein rein empirisches Herumprobieren angewiesen, und es häufen sich die Klagen, dass dieses Jonglieren mit einem umfangreichen Angebot von Produkten ohne klarere Kenntnisse über die inneren Zusammenhänge sehr unbefriedigend wäre und dass es erwünscht sei, die Handelsprodukte klarer zu definieren und in Gruppen gleicher oder ähnlicher Beschaffenheit zusammenzufassen. Zwar wurde vielfach die Auffassung vertreten, dass man sich bei der Charakteristik von Deckfarben mit der Mitteilung bestimmter Stoffeigenschaften der Deckfarben selbst oder der damit hergestellten Deckschichten begnügen könne, und entsprechend werden in den Prospekten der Lieferfirmen eine Reihe von Kennzahlen als Anhaltspunkte mitgeteilt, doch ist eine solche Regelung unbefriedigend und würde den Zustand der Empirie ein für allemal zementieren. Die Zahl der vorgeschlagenen Prüfungen für die Filmeigenschaften hat sich zudem in den letzten Jahren immer stärker vermehrt und macht das Bild nicht gerade einfacher und übersichtlicher.

Es liegt nahe, bei der Suche nach einer brauchbaren Gruppeneinteilung die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zugrunde zu legen, da zwischen dem stofflichen Aufbau der eingesetzten Materialien und den erzielten Eigenschaften der Deckschichten klare Beziehungen bestehen. Darüber weiß der Praktiker aber heute leider kaum etwas, und die diesbezüglich von den Herstellerfirmen gemachten Angaben sind, soweit sie überhaupt vorliegen, unvollständig bzw. zu summarisch, um als Einteilungsprinzip zu gelten. Die seit langem übliche Unterteilung in Acrylat- und Butadienbinder täuscht zwar eine gewisse Wissenschaftlichkeit vor, ist aber in dieser pauschalen Form wertlos. Eitel hat in einer früheren Veröffentlichung 2 bereits darauf hingewiesen, dass jede der beiden Familien stark unterschiedliche Produkte enthalte und dass daher eine verallgemeinernde Beschreibung für die Gesamtgruppe viel zu grob sei, und wer noch einmal das Diskussionsgespräch über die Deckfarbenzurichtung 1961 in Bremen und 1962 in Freiburg nachliest3, findet zwar viele wertvolle Angaben über den Einfluss der Vorarbeiten und die Durchführung der Deckfarbenzurichtung selbst, aber was über die Auswahl der Deckfarben für die verschiedenen Einsatzgebiete unter chemischen Aspekten gesagt wurde, war so unklar und teilweise widersprüchlich, dass dem Praktiker damit nichts Positives gegeben wurde. In einem interessanten Vortrag, den Eitel 1967 über die Zurichtung von Anilinledern hielt4, verglich er u.a. die Echtheitseigenschaften von Acrylat- und Butadienbindern und zeigte dabei, dass bei einer Reihe von Eigenschaften keine klare Einteilung nach diesen Gruppen möglich sei und dass daher die Frage, ob Acrylat- oder Butadienbinder, nicht entscheidend sei. Sicher wären solche Vergleiche aber viel fruchtbringender gewesen, wenn man sich nicht nur auf die beiden Oberbegriffe beschränkt, sondern eine spezifischere Unterteilung vorgenommen hätte.

Aus allen diesen Gründen erscheint es wünschenswert, mehr über die chemische Zusammensetzung der handelsüblichen Polymerisatbinder zu wissen, als die Hersteller uns bisher zu sagen bereit waren, und damit eine systematische Ordnung der Bindemittel nach chemischen Gesichtspunkten zu ermöglichen. Das setzt voraus, dass es analytisch möglich ist, die chemische Konstitution der Bestandteile dieser Deckschichten zuverlässig ermitteln zu können. Die Identifizierung der chemischen Natur der Bestandteile von Deckfarben und Deckschichten mit den klassischen chemischanalytischen Methoden ist nicht möglich. Dagegen bietet sich zu diesem Zweck die Infrarotspektroskopie als geeignete Identifizierungsmöglichkeit an. Hierüber liegen seit einigen Jahren eine Reihe von Vorschlägen vor. Wir selbst haben uns seit langem eingehend mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Deckschichten befasst und kürzlich über unsere diesbezüglichen Erfahrungen berichtet. Wenn wir so lange zögerten, sie bekanntzugeben, so weil uns die Untersuchungsmethoden noch nicht ausreichend ausgearbeitet erschienen, um genügend klare Einblicke zu vermitteln. Die handelsüblichen Deckfarben enthalten nach dem Verdunsten der Lösungsmittel ja neben dem Bindemittelanteil noch Pigmente, Weichmacher, Schutzkolloide und Stabilisatoren, und alle Komponenten geben zusätzliche Absorptionsbanden im Infrarotspektrum, die die Identifizierung erschweren und zu Fehlauswertungen Veranlassung geben können. Erst als wir fraktionierte Auszüge mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln herstellten, die so erhaltenen Fraktionen ebenso wie die Gefrierfraktion ebenfalls infrarotspektroskopisch untersuchten und alle Spektren in die Auswertung mit einbezogen, gelang es, wesentlich bessere Einblicke in die Zusammensetzung der Produkte zu erhalten. Sicher haben wir auch dabei noch nicht alle spezifischen Einzelheiten ermitteln können, aber das war auch nicht unser Ziel. Wir glauben, auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse wesentliche Aussagen über die Zusammensetzung machen zu können, und damit ist auch die Voraussetzung geschaffen, auf dieser Grundlage ein sinnvolles Einteilungsprinzip für Deckfarben aufzubauen, das auch dem Praktiker weiterhilft. Nachdem die Zusammensetzung solcher Produkte mit Hilfe der Infrarotspektroskopie eindeutig ermittelt werden kann, dürften aber auch seitens der chemischen Industrie keine Bedenken mehr bestehen, diesbezügliche Angaben mitzuteilen.

Um die bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse über die

Zusammensetzung der Deckfarben für deren Gruppeneinteilung auswerten zu können, mussten wir gleichzeitig alle Produkte auch hinsichtlich der Eigenschaften der Dispersionen und der daraus hergestellten Filme prüfen. Die dabei angewandten Prüfmethoden seien nachstehend kurz beschrieben.

Die Dispersionen selbst wurden hinsichtlich der folgenden Eigenschaften geprüft:

- Trockensubstanz. Etwa 2 g des zu untersuchenden Produktes werden in einem breiten Wägeglas bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und daraus die Trockensubstanz errechnet.
- Sulfatasche. 5 g des zu untersuchenden Produktes werden in einer Platinschale vorgetrocknet, vorsichtig verkohlt, mit konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, mit 2-3 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt, vorsichtig zu Ende verascht, geglüht und gewogen.
- pH-Wert. Die zu untersuchende Dispersion wird mit doppelt destilliertem Wasser 1:10 verdünnt und dann der pH-Wert mittels Glaselektrode gemessen.
- Säurezahl. Soweit der pH-Wert unter 7 liegt, werden 5 g des zu untersuchenden Produktes mit 20 ml destilliertem Wasser vermischt und mit Phenolphthalein als Indikator gegen n/10 NaOH titriert.
- Viskosität. Die Bestimmung erfolgt im Fordbecher bei Zimmertemperatur und einer Düsenöffnung von 4 mm 0. Von der Originalsubstanz werden 100 ml eingefüllt, während die Düsenöffnung mit dem Zeigefinger unter Verschluss gehalten und die Oberfläche glattgestrichen wird. Anschließend lässt man die Binderdispersion ausfließen und ermittelt die Zeit in Sekunden als Maß für die Viskosität.
- Verdickbarkeit. Zur zahlenmäßigen Charakterisierung der Verdickbarkeit dient die Steigerung der Viskosität bei Erhöhung des pH-Wertes der Dispersion mit Ammoniak auf 8,0. Zu diesem Zweck werden jeweils 100 ml des zu untersuchenden Produktes mit 200 ml Wasser gut vermischt und davon in einem Teil die Viskosität direkt bestimmt. Der andere Teil wird durch Titration mit n/1 Ammoniak auf pH 8,0 eingestellt und dann die Viskosität erneut bestimmt, nachdem der Ansatz nach Ammoniakzusatz zunächst 20 Minuten gestanden hat. Die Differenz der Viskositäten vor und nach Zusatz von Ammoniak ist ein Maß für die Verdickbarkeit des Produktes.

Außerdem wurden mit allen Bindern Filme in einer Stärke von 0,6 + 0,1 mm durch Ausgießen der Binderdispersion auf Glasplatten mit Rand hergestellt und nach restlosem Verdunsten des Lösungsmittels von der Scheibe abgelöst. Bereitet das Ablösen Schwierigkeiten (z.B. bei caseinhaltigen Produkten), so wird die vorgewärmte Glasplatte vorher leicht mit Paraffinöl bestrichen. Dann werden nach vorherigem Klimatisieren die folgenden Eigenschaften ermittelt:

1. Subjektive Beurteilung. Die Filme werden nach äußerlicher Prüfung hinsichtlich Aussehen, Weichheit bzw. Härte und Klebrigkeit beurteilt. Die Weichheit oder Härte ist in den Tabellen jeweils mit w oder h charakterisiert. Je öfter sich die Buchstaben wiederholen, um so weicher bzw. härter ist das Produkt, mh bedeutet mittelhart. Die Klebrigkeit wird mit Kreuzen ausgedrückt, mehrere Kreuze bedeuten zunehmende Klebrigkeit.
2. Kältebruchtemperatur. Zur Prüfung dieser Eigenschaft werden Filmstreifen von 10 mm Breite und etwa 100-150 mm Länge, auf einer Lupolen-Folie liegend (um ein Ankleben zu vermeiden), im Kälteraum gelagert, in dem die Temperatur, bei + 5°C beginnend, in Intervallen von je 30 Minuten um jeweils 5° C weiter gesenkt wird. Maximale Kältebeanspruchung bei - 25° C. Die Prüfung erfolgt so, dass alle Filmstreifen schon vor Beginn der Kälteeinwirkung über einen Stab gebogen werden, bei jeder Prüftemperatur der Stab aus einer Schlaufe vorsichtig

herausgezogen wird und dann mit einem runden Holz- oder Kunststoff-Stab kurz über die Schlaufe gestrichen wird. Bei Nichtaushalten der Temperatur entstehen Risse, Bruchstellen, oder der Film platzt.

3. Wasseraufnahme. Von den Filmen werden Proben von 60×40 mm ausgestanzt, über Nacht klimatisiert, gewogen und in ein mit Wasser gefülltes Glas eingehängt. Nach jeweils 1, 4, 8 und 24 Stunden wird der Film herausgenommen, mit einem fusselfreien Tuch vorsichtig von oberflächlich anhaftendem Wasser befreit und gewogen. In den Tabellen dieser Arbeit ist jeweils die prozentuale Wasseraufnahme nach 24 Stunden angegeben.
4. Zugfestigkeit und Dehnbarkeit. Die Prüfung erfolgt an Filmstreifen von 10 mm Breite und 50 mm Einspannlänge. Beim Ausstanzen der Streifen wird sorgfältig darauf geachtet, dass die Schnittkanten keinerlei Unebenheiten aufweisen, sondern einwandfrei glatt sind, über Nacht werden die Streifen auf Lupolen liegend klimatisiert und dann in üblicher Weise bei einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm je Minute auf Zugfestigkeit und Bruchdehnung geprüft.

Acrylat-Binder

Der Gruppe der Acrylatbinder wird nachgesagt, dass sie grundsätzlich plastischer als die Butadienbinder seien, unter dem Einfluss von Druck und Temperatur leicht verfließen und daher eine größere Bügelklebrigkeit besäßen. Sie seien vorwiegend für die Grundierung geeignet (bessere Benetzung, tieferes Eindringen), gäben durchweg weichere, zügigere Filme mit besserem Narbenwurf, und die Schichten würden im Vergleich zu der Gruppe der Butadienbinder geringere Härte, höhere Dehnbarkeit, höhere Wasseraufnahme und schlechtere Nass- und Heißreibechtheit besitzen. Tatsächlich sind aber hinsichtlich der verschiedenen Eigenschaften in der großen Gruppe der Acrylatbinder zumindest graduell erhebliche Unterschiede vorhanden. Dabei sind vom Gesichtspunkt der chemischen Zusammensetzung her vier Unterscheidungsmerkmale zu berücksichtigen:

Tabelle 1:

Tabelle 1 Verschiedene Ester der Acrylsäure

	Methyl-ester	Äthyl-ester	Butyl-ester
% Trockensubstanz	36,0	40,5	31,3
% Sulfatasche	0,52	0,34	0,39
pH-Wert	6,9	5,0	5,2
Säurezahl	—	7,5	3,4
Viskosität	11,8	11,6	11,4
Verdickbarkeit	0,0	0,7	0,4
Klebrigkeit	—	+++	
Weichheit bzw. Härte	h h	w w w	kein Film,
Kältebruchtemperatur	+ 5	— 25	zur
% Wasseraufnahme (24 Std.)	36	26	Vorgrun-
% Dehnung	232	> 1600	dierung
Zugfestigkeit Kp/cm²	68,3	6,8	

Es kommt entscheidend darauf an, wie die Acryl-säure (CH_2 = CH COOH) verestert ist, ob sie als

Methyl-, Äthyl- oder Butylester vorliegt. Es ist zwar ganz allgemein bekannt, dass sich die Eigenschaften der Polymeren dieser Gruppen erheblich unterscheiden, aber für die Handelsprodukte ist die Art der Veresterung nicht bekannt. Tabelle 1 gibt die Eigenschaften je eines Vertreters dieser drei Gruppen wieder, wobei Produkte ausgewählt wurden, die keine freie Acrylsäure, keine Methacrylate und keine sonstigen Monomeren enthalten, über die Analysenwerte der Produkte selbst sind keine besonderen Ausführungen zu machen. Da sie keine freie Acrylsäure enthalten, liegt der pH-Wert über 5, die Säurezahl ist gering, und die niedrigen Werte für die Verdickbarkeit zeigen, dass alle drei Produkte praktisch nicht verdickbar sind. Die Werte für die Filmeigenschaften lassen erkennen, dass die Methylester, die heute nur noch wenig eingesetzt werden, relativ harte, wenig elastische und nicht klebrige Filme liefern, die eine schlechte Kältebeständigkeit besitzen und bei der relativ hohen Wasseraufnahme auch leichter aufquellen als die der anderen Ester. Ihre Dehnbarkeit ist im Zusammenhang mit ihrer Härte relativ gering, die Zugfestigkeit dagegen sehr hoch. Die Äthylester, die heute wichtigste Gruppe unter den Acrylatbindern, liefern einen wesentlich weicheren und geschmeidigeren, aber auch erheblich klebrigeren Film, der eine gute Kältebeständigkeit besitzt. Entsprechend zeigen die Filme eine hohe Dehnbarkeit, aber andererseits eine relativ niedrige Strukturfestigkeit, haben eine geringere Wasseraufnahme als die Filme der Methylester-Polymerisate und sind weniger quellbar. Von dem gleichzeitig untersuchten Butylester konnte ein abziehbarer Film überhaupt nicht erhalten werden. Die aufgetragene Masse blieb stark klebrig und gab keinen inneren Zusammenhalt. Von den Butylestern ist aber bekannt, dass sie, anteilig angewandt, den Filmen im Vergleich zum Äthyiester eine höhere Weichheit, Dehnbarkeit und Elastizität, aber geringere Zugfestigkeit, eine bessere Kältefestigkeit, eine geringere Quellbarkeit und eine gute Haftfestigkeit vermitteln. Das von uns untersuchte Produkt war im wesentlichen für die Vorgrundierung bestimmt.

Tabelle 2:

Tabelle 2 Einfluß steigenden Gehaltes an freier Acrylsäure in sauer eingestellten Acrylatbindern

			Äthylester					Butylester	
freie Acrylsäure	–	+	+	+	++	++	+++	–	+
% Trockensubstanz	40,5	35,1	41,6	39,3	40,4	41,2	40,2	31,1	39,5
% Sulfatasche	0,34	0,12	0,22	0,18	0,14	0,18	0,12	0,39	0,06
pH-Wert	5,0	4,1	3,8	4,2	3,8	3,5	3,7	5,2	3,6
Säurezahl	7,5	16,9	21,9	20,8	23,9	30,8	63,5	3,4	22,4
Viskosität	11,6	11,2	11,4	12,8	11,9	11,3	12,5	11,4	14,4
Verdickbarkeit	0,7	1,8	1,7	6,9	20,3	21,4	pastös	0,4	1,9
Klebrigkeit	+++	+++	++(+)	++	+	+	–		+++
Weichheit bzw. Härte	www	ww	ww	w	w	w	mh	kein Film;	ww
Kältebruchtemperatur	– 25	– 20	– 15	– 15	– 10	– 15	– 5	zur	– 15
% Wasseraufnahme (24 Std.)	26	32	15	33	21	14	27	Vor-	12
% Dehnung	> 1600	> 1600	1500	> 1600	1200	1100	472	grundie-	1600
Zugfestigkeit Kp/cm²	6,8	4,8	10,7	6,9	24,0	19,3	47,9	rung	3,3

Es ist weiter wichtig zu wissen, ob die Acrylsäure restlos verestert ist oder ein Teil davon noch in freier Form vorliegt. Polymerisate aus unveresterter Acrylsäure geben relativ harte, wenig dehnbare, nicht klebrige Filme mit schlechter Kältebeständigkeit. Andererseits sind die Filme gut quellbar, da die freien Carboxylgruppen dem Polymerisat eine hohe Hydrophilie verleihen. Polymerisierte Acrylsäure wird in der Praxis der Deckfarbenherstellung nicht verwendet, sie wird aber in relativ geringen Mengen mit einpolymerisiert, und daher müssen sich die Filmeigenschaften auch entsprechend ändern, wenn freie Acrylsäure anteilig im Polymerisat enthalten ist. Wie wir früher mitgeteilt haben, ist das Vorhandensein von unveresterter Acrylsäure im Infrarotspektrum in den meisten Fällen eindeutig feststellbar, wenn die Menge nicht zu gering ist. Tabelle 2 zeigt eine Reihe sauer eingestellter Acrylsäureäthylester, die nach dem infrarotspektroskopischen Bild einen zunehmenden Gehalt an freier Acrylsäure enthalten, wobei die Zahl der Kreuze andeutet, wie wir aus dem IR-Spektrum die Menge anwesender freier Acrylsäure eingeschätzt haben. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch der pH-Wert ab und die Säurezahl zu, während der Gehalt an freier Säure keinen eindeutigen Einfluss auf die Viskosität hat. Dagegen ermöglicht die freie Acrylsäure erst eine

Verdickbarkeit der Acrylatbinder, und entsprechend steigen mit zunehmendem Gehalt an freier Acrylsäure die Werte für diese Eigenschaft an, und bei dem letzten Glied dieser Gruppe wurde bei Steigerung des pH-Wertes auf 8 eine pastöse Masse erhalten, in der die Viskosität nicht mehr zu bestimmen war. Außerdem nahmen in gleicher Reihenfolge Klebrigkeit und Weichheit ab, und gleichzeitig wurde die Kältebeständigkeit schlechter. Die Dehnbarkeit wurde geringer, und andererseits nahm die innere Strukturfestigkeit zu, wie die Zugfestigkeitswerte erkennen lassen. Diese Gruppeneinteilung zeigt also eindeutig, dass die Kenntnis von der Höhe des Gehaltes an freier Acrylsäure dem Praktiker bereits weitgehende Einblicke in die Beschaffenheit der mit solchen Produkten hergestellten Filme vermittelt. Die Werte für die Wasseraufnahme zeigen keine Parallele zum Gehalt an freier Säure, aber die beiden Produkte mit einer niedrigen Wasseraufnahme von 14-15% enthalten nach den IR-Spektren Alkylsulfonat als Emulgator, während bei den Produkten mit höherer Wasseraufnahme vorwiegend Äoaddukte zur Emulgierung verwendet wurden. Das Wasserverhalten der Filme hängt also nicht nur von der chemischen Zusammensetzung des Binderanteiles ab, sondern wird auch durch Art und Mengen der in der Dispersion vorhandenen Emulgatoren weitgehend mit beeinflusst.

In den beiden letzten Spalten der Tabelle 2 sind zwei Butylester der Acrylsäure gegenübergestellt, bei denen nach dem IR-Bild im ersten Produkt keine freie Acrylsäure, im zweiten dagegen ein mäßiger Gehalt an freier Säure enthalten ist, was auch die pH-Werte und die Säurezahlen bestätigen. Auch hier zeigen sich ansatzmäßig die gleichen Tendenzen des Einflusses der unveresterten Acrylsäure, wenn sie naturgemäß auch bei der von Hause aus sehr weichen Beschaffenheit des reinen Butylesterfilms nicht zahlenmäßig hervortreten. Aber die Tatsache, dass jetzt überhaupt ein abziehbarer Film erhalten wurde, lässt den verfestigenden Einfluss der freien Acrylsäure eindeutig erkennen.

In Tabelle 3 sind noch die Ergebnisse einiger Acrylate zusammengestellt, die alkalisch eingestellt wurden, und dabei natürlich, soweit sie unveresterte Acrylsäure enthalten, bereits durch die alkalische Einstellung eine Verdickung erfahren haben. Bei den beiden ersten Produkten ist das nicht der Fall, da keine freie Acrylsäure nachweisbar ist, und daher wurden auch aus alkalischem Medium keine ablösbaren Filme erhalten. Mit zunehmendem Gehalt an freier Säure nimmt infolge der Verdickung im alkalischen Medium die Viskosität zu (bei dem Produkt der letzten Spalte besonders stark), und gleichzeitig ist auch in dieser Gruppe wieder mit zunehmendem Gehalt an unveresterter Acrylsäure eine Verminderung der Klebrigkeit und Weichheit und eine Verschlechterung der Kältebeständigkeit der Filme festzustellen. Daneben tritt bei dem letzten Produkt ebenfalls die Tendenz einer starken Verminderung der Dehnbarkeit bei gleichzeitiger Steigerung der Zugfestigkeitswerte auf. Ein klarer Einfluss auf die Wasseraufnahme war nicht zu ermitteln, da die meisten Filme der alkalisch eingestellten Acrylatbinder im Wasser zerfielen.

Tabelle 3:

Tabelle 3 Einfluß steigenden Gehaltes an freier Acrylsäure in alkalisch eingestellten Acrylatbindern

	Äthylester				
freie Acrylsäure	—	—	+	+	++
% Trockensubstanz	23,2	21,4	29,6	25,7	30,8
% Sulfatasche	0,34	0,13	0,13	0,38	0,03
pH-Wert	9,2	7,6	8,0	7,9	7,3
Säurezahl	—	—	—	—	—
Viskosität	11,0	11,6	13,9	16,0	1920
Verdickbarkeit	—	—	—	—	—
Klebrigkeit	kein abnehm-		+++	++	—
Weichheit bzw. Härte	barer Film,		w	w	mh
Kältebruchtemperatur	er zerfließt		−20	−5	+5
% Wasseraufnahme (24 Std.)	beim Abnehmen		25	zerfallen	
% Dehnung	von der Platte		> 1600	> 1600	498
Zugfestigkeit Kp/cm²			2,1	2,5	22,5

Häufig sind in den Acrylatbindern neben den Estern der Acrylsäure auch solche der Methacrylsäure ($CH_2 = C(CH_3)COOH$) mit einpolymerisiert. Die Polymerisate der Methacrylsäureester liefern durchweg härtere, weniger elastische Filme als die Polymerisate der entsprechenden Acrylsäureester. Der Erweichungspunkt liegt höher, die Kältebeständigkeit ist also beträchtlich schlechter. Das Wasseraufnahmevermögen nimmt auch bei ihnen in der Reihenfolge Methyl-, Äthyl- und Butylester ab. Die gleichen Einflüsse machen sich entsprechend auch bemerkbar, wenn Methacrylsäure anteilig mit in den Acrylatbindern einpolymerisiert ist, was häufig geschieht, um eine Verfestigung der Filme zu erreichen und gleichzeitig auch die optischen Eigenschaften der Filme zu verbessern.

Tabelle 4:

Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon - https://www.lederpedia.de/

2024/04/07 13:09 9/26 103 Gruppeneinteilung von Deckfarben auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen aus dem Jahre 1972

Tabelle 4 Einfluß des Zusatzes anderer Monomere zu Äthylacrylaten

Zusatz von	—	Styrol	Acrylnitril		Butadien/Acrylnitril	
% Trockensubstanz	40,5	40,9	40,6	36,5	41,0	41,5
% Sulfatasche	0,35	0,27	0,31	0,16	0,24	0,39
pH-Wert	5,0	4,1	7,3	8,0	4,2	8,0
Säurezahl	7,5	17,3	—	—	20,0	—
Viskosität	11,6	12,5	12,1	13,0	11,2	12,2
Verdickbarkeit	0,7	1,2	—	—	5,8	—
Klebrigkeit	+++	—	(+)	—	(+)	—
Weichheit bzw. Härte	www	mh	w	mh	w	mh
Kältebruchtemperatur	— 25	— 10	— 25	— 20	— 25	— 30
% Wasseraufnahme (24 Std.)	26	18	50	51	34	6
% Dehnung	> 1600	38	1090	797	698	300
Zugfestigkeit Kp/cm²	6,8	51,0	20,4	45,2	21,5	18,7

Tabelle 5:

Tabelle 3 Einfluß des Zusatzes anderer Monomere zu Butylacrylaten

Zusatz von	—	Styrol	Acrylnitril	Vinylacetat		Vinyliden-chlorid
% Trockensubstanz	31,1	39,1	40,7	45,6	39,4	49,2
% Sulfatasche	0,39	0,64	0,28	0,54	0,04	0,78
pH-Wert	5,2	4,7	5,8	4,1	3,7	6,0
Säurezahl	3,4	6,8	8,3	10,8	23,5	1,5
Viskosität	11,4	14,0	11,6	12,4	12,0	119,5
Verdickbarkeit	0,4	0,1	0,2	0,2	1,1	0,2
Klebrigkeit	kein	(+)	+	+	+	–
Weichheit bzw. Härte	Film;	ww	w	w w	w w	mh
Kältebruchtemperatur	zur	– 5	– 25	– 15	– 25	– 5
% Wasseraufnahme (24 Std.)	Vor-	18	38	45	28	10
% Dehnung	grun-	1033	767	> 1600	980	868
Zugfestigkeit Kp/cm²	dierung	24,4	32,4	13,6	21,7	23,5

https://www.lederpedia.de/
Printed on 2024/04/07 13:09
Last update: 2019/04/29 veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972 https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972

Schließlich müssen unter den Acrylaten noch Produkte erwähnt werden, die als Mischpolymerisate neben den Acrylsäureestern und gegebenenfalls Methacrylsäureestern bzw. freier Acrylsäure noch andere Monomere einpolymerisiert enthalten. In den Tabellen 4 und 5 sind einige derartige Produkte zusammengestellt. Styrol (CH_2 = CHC6H5) liefert für sich polymerisiert sehr harte bis spröde Filme, die nicht klebrig sind, mit Wasser kaum noch anquellen und sich durch hohe Zugfestigkeit und ebenso durch gute Reib- und Kratzfestigkeit und besseren Glanz auszeichnen. Die Werte der beiden Tabellen zeigen ebenfalls, dass entsprechend durch Zusatz von Styrol zu Äthyl- bzw. Butyiacrylaten die Klebrigkeit der Filme stark vermindert und ebenso die Weichheit herabgesetzt wird, was sich gleichzeitig auch in einer Verminderung der Dehnbarkeitswerte bemerkbar macht. Ebenso wird die Kältefestigkeit schlechter. Auf der anderen Seite steigen die Festigkeitsdaten beträchtlich, wobei ein Wert von 51,0 von keinem anderen Äthylester der Acrylsäure erreicht wurde und auch ein Wert von 24,4 für ein Butylacrylat bereits als relativ hoch angesprochen werden kann. Schließlich wird auch die Wasseraufnahme nicht unbeträchtlich vermindert. Auch Acrylnitril (CH_2 = CH-CN) dient als härtende Komponente, und der Zusatz bei den Acrylat-Polymerisaten vermindert die Klebrigkeit und macht die Filme etwas fester und weniger dehnbar, ohne dass in diesem Falle die Kältebeständigkeit wie beim Styrolzusatz vermindert wird, wenn nicht sehr große Mengen zugesetzt werden. Außerdem wird auch hier die Zugfestigkeit der Filme erhöht und ihre Glanz-, Reib- und Kratzfestigkeit wesentlich gesteigert. Setzt man gleichzeitig noch Butadien (CH_2=CH-CH = CH_2) neben Acrylnitril hinzu (Tabelle 4), so werden die Dehnbarkeitswerte vermindert, und die Dehnung wird mehr elastisch. Außerdem wird dadurch die Kältefestigkeit günstig beeinflusst und die Quellbarkeit vermindert. Durch Einpolymerisieren von Vinylacetat (CH_2=CHOOCCH$_3$) in Butylacrylate werden ebenfalls Klebrigkeit und geringfügiger auch die Weichheit herabgesetzt. Trotzdem blieb in diesem Falle eine relativ hohe Dehnbarkeit bei guter Zugfestigkeit und auch eine gute Kältebeständigkeit erhalten, und gleichzeitig bewirkt ein Zusatz dieser Komponente ein hervorragendes Filmbildungsvermögen und eine gute Haftfestigkeit. Schließlich ist in der letzten Spalte der Tabelle 5 noch ein Binder angeführt, bei dem Vinylidenchlorid (CH_2=CHCl) als glanzgebende Komponente einpolymerisiert ist, wodurch gleichzeitig auch eine Herabsetzung der Weichheit und Dehnbarkeit bei gleichzeitiger Steigerung der Zugfestigkeit, eine starke Verminderung der Klebrigkeit und der Wasseraufnahme, aber gleichzeitig auch eine Verschlechterung der Kältebeständigkeit bewirkt werden.

Die vorstehenden Ausführungen haben eindeutig gezeigt, dass der Begriff der Acrylate in dieser verallgemeinernden Form in Zukunft wirklich nicht mehr verwendet werden sollte, da die gesamte Gruppe nach der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften Produkte von ganz unterschiedlicher Beschaffenheit umfasst. Wenn man sich dagegen dazu entschließt, Angaben über die Art des Esters, über den geringeren oder größeren Zusatz von Methacrylsäureestern und von unveresterter Acrylsäure und über eventuell mit einpolymerisierte zusätzliche Monomere zu machen, so würde der Praktiker, wenn er sich an die hier bestehenden Gesetzmäßigkeiten etwas gewohnt hat, daraus wertvolle Schlüsse für die zu erwartenden Filmeigenschaften ziehen können.

Butadien-Binder

Die Verwendung von Butadien (CH_2 = CH-CH = CH_2) als Grundkomponente hat den Bindern dieser Gruppe ihren Namen gegeben, Butadien wird aber nie allein zur Herstellung von Bindern verwendet, weil die Filme zu weich und klebrig wären, so dass stets härtende Komponenten wie Styrol, Acrylnitril und manchmal auch Ester der Methacrylsäure mit einpolymerisiert werden. Die Butadienkomponente macht die mit diesen Copolymerisaten erhaltenen Filme weich und elastisch ohne den Nachteil der Klebrigkeit, wie überhaupt die Butadienbinder ganz allgemein mehr elastische Filme, die Polymerisate der Acrylsäureester mehr plastische Filme liefern, obwohl diese Eigenschaft durch andere mit einpolymerisierte Komponenten mehr oder weniger stark abgewandelt sein kann. Zu hohe Einsätze

von Butadien bewirken weiter eine stumpfe Oberfläche, gummiartigen Griff, verminderte Reibfestigkeit und mangelnde Alterungsbeständigkeit (Verhärten. Vergilben), da auch nach der Polymerisation noch Doppelbindungen vorhanden sind (Kautschuktyp), so dass diese Eigenschaften durch andere Komponenten bzw. durch Zusatz von Alterungsschutzmitteln ausgeglichen werden müssen. Den so erhaltenen Butadienbindern wird im Vergleich zu den Acrylatbindern größere Härte, geringere Dehnbarkeit, geringere Wasseraufnahme und bessere Nassreibechtheit und Heißreibfestigkeit nachgesagt. Sie geben grundsätzlich besseren Glanz und höhere Trockenreibechtheit und Durchreibfestigkeit, so dass sie vorwiegend für die oberen Schichten verwendet werden. Auch hier sind aber je nach Art und Menge der gleichzeitig vorhandenen Komponenten Variationen in weiten Grenzen möglich, so dass auch diese Gruppenbezeichnung zu sehr verallgemeinernd ist. Man kann bei den Butadienbindern zwei Hauptgruppen unterscheiden:

Binder mit Butadien und Acrylnitril. über den Einfluss eines Zusatzes von Acrylnitril auf die Filmeigenschaften hatten wir schon im vorhergehenden Abschnitt berichtet. Auch bei der Kombination mit Butadien werden, wie die Werte in Tabelle 6 zeigen, die Filme weniger weich und dehnbar und insgesamt zäher, sind nicht oder fast nicht klebrig und besitzen eine gute Kältebeständigkeit. Die Kältebruchtemperatur liegt meist noch unter -25° C, also günstiger als bei allen Acrylatbindern. Je nach dem Mischungsverhältnis von Butadien und Acrylnitril und nach der Einpolymerisation anderer Komponenten können auch hier Materialien mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften erhalten werden, die sich aber alle von Acrylaten dadurch unterscheiden, dass sie trotz guter Kältebeständigkeit nicht klebrig sind und je nach Auswahl und Mengenverhältnis der Komponenten weich bis mittelhart eingestellt werden können. Sie haben allerdings meist nicht die hohe maximale Dehnung und im allgemeinen auch nicht die gute Zugfestigkeit, die viele Acrylatfilme aufweisen. Bei drei Produkten war im Infrarotspektrum auch eindeutig die Anwesenheit von Acrylaten festzustellen, wobei es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um mehr verhärtend wirkende Methacrylate handeln dürfte. Damit wird zwar die Kältebeständigkeit etwas geringer als bei den ersteren Produkten, liegt aber immer noch sehr günstig. Die Dehnbarkeit ist im Vergleich zu den reinen Butadien-Acrylnitril-Bindern stärker vermindert, die Zugfestigkeit liegt dagegen günstiger und nähert sich dem Bereich von Acrylatbindern. Es ist möglich, dass in den beiden ersteren Bindern und dem an letzter Stelle angeführten Produkt in Tabelle 6 auch noch Vinylidenchlorid als glanzgebende Komponente mit einpolymerisiert ist, doch war das im Infrarotspektrum nicht mit letzter Sicherheit festzustellen.

Binder mit Butadien, Acrylnitril und Styrol. Die Eigenschaften der Filme aus reiner Styrol-Polymerisation und der Einfluss des Zusatzes von Styrol auf Acrylatbinder wurden schon an früherer Stelle besprochen. In Übereinstimmung mit den dort gemachten Angaben werden auch bei den Bindern der Butadiengruppe, die neben Butadien und Acrylnitril noch steigende Mengen Styrol enthalten (Tabelle 7), die Filme einerseits weniger elastisch und weniger dehnbar und erfahren andererseits eine Steigerung der inneren Strukturfestigkeit, die in einer beträchtlichen Erhöhung der Zugfestigkeit deutlich zum Ausdruck kommt. Die Filme sind nicht klebrig, durch den Styrolzusatz werden Glanz-, Reib- und Kratzfestigkeit günstig beeinflusst. Gleichzeitig tritt bei höheren Styrolzusätzen aber auch eine stärkere Verminderung der Kältebeständigkeit ein; die pauschale Angabe, Butadienbinder seien kältebeständig, trifft also in dieser Allgemeinfassung nicht zu.

Tabelle 6:

https://www.lederpedia.de/

Last update: 2019/04/29 veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972 https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972 1928

Tabelle 6 Binder auf Basis von Butadien + Acrylnitril

Zusatz von	—	—		Acrylat	
% Trockensubstanz	35,6	35,7	36,1	42,5	41,6
% Sulfatasche	0,80	0,57	1,38	0,39	0,31
pH-Wert	6,5	9,2	9,3	7,9	6,8
Säurezahl	1,4	—	—	—	1,0
Viskosität	10,9	12,5	12,0	12,2	31,5
Verdickbarkeit	—	—	—	—	—
Klebrigkeit	(+)	(+)	—	—	—
Weichheit bzw. Härte	w	w	w	mh	mh
Kältebruchtemperatur	< 25	< 25	< 25	25	20
% Wasseraufnahme (24 Std.)	14	36	46	5 *)	20
% Dehnung	1600	652	147	300	435
Zugfestigkeit Kp/cm²	3,3	2,4	6,0	12,7	26,0

Printed on 2024/04/07 13:09

Hier seien auch noch einmal einige Ausführungen über den Einfluss des in jedem Binder vorhandenen Emulgators auf die Wasseraufnahme gemacht. Durch den Styrolzusatz wird ganz allgemein die Wasseraufnahme erheblich vermindert. Die stark unterschiedlichen Werte in Tabelle 7 und auch in Tabelle 6 sind aber nicht allein auf die unterschiedliche Kombination der Monomeren zurückzuführen. Die mit Sternchen versehenen Binder enthalten in allen Fällen Alkylsulfonat als Emulgator, die anderen Binder dagegen erheblich stärker hydrophile Emulgatoren, so dass in Bezug auf das Verhalten der Filme gegenüber Nässe auch Art und Menge der in der Mischung vorhandenen Emulgatoren mitberücksichtigt werden müssen.

Tabelle 7:

Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon - https://www.lederpedia.de/

2024/04/07 13:09 19/26 103 Gruppeneinteilung von Deckfarben auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen aus dem Jahre 1972

Tabelle 7 Binder auf Basis von Butadien, Acrylnitril und Styrol

	→ steigende Menge Styrol →				
% Trockensubstanz	34,8	40,3	42,1	34,4	38,2
% Sulfatasche	0,87	1,06	0,73	0,84	0,57
pH-Wert	8,3	9,4	5,7	9,0	8,0
Säurezahl	—	—	1,1	—	—
Viskosität	11,9	15,1	12,2	14,4	13,3
Verdickbarkeit	—	—	—	—	—
Klebrigkeit	kein Film;	(+)	(+)	—	—
Weichheit bzw. Härte	für Grun-	w	w	mh	mh
Kältebruchtemperatur	dierung	< — 25	< — 25	— 15	— 5
% Wasseraufnahme (24 Std.)	vorgesehen	7 *)	3 *)	38	5 *)
% Dehnung		1400	1107	841	417
Zugfestigkeit Kp/cm²		8,1	28,6	38,6	34,4

Auch in der Gruppe der Butadienbinder lassen sich also aus den infrarotspektroskopisch erhaltenen Kenntnissen über die chemische Zusammensetzung wesentliche Folgerungen für die Filmeigenschaften ableiten, und es wäre daher auch hier wünschenswert, in den Angaben der Herstellerfirmen in Zukunft etwas mehr über die in den Mischpolymerisaten vorhandenen Monomere zu wissen, also zumindest eine Einteilung in die beiden oben angeführten Gruppen vorzunehmen und gleichzeitig zusätzliche Monomere mit anzuführen.

Nitrocellulose-Deckfarben

Auf die normalen Deckfarben auf Basis von Nitrocellulose (Cellulosenitrat), bei denen der Filmträger in organischen Lösungsmitteln gelöst ist, soll hier nicht näher eingegangen werden, sie sind in ihren Eigenschaften ganz allgemein bekannt, und die Nitrocellulose selbst kann im IR-Spektrum eindeutig identifiziert werden. Dabei lassen sich auch Angaben über die Stärke der Veresterung der Produkte erhalten, doch bestehen diesbezüglich zwischen den einzelnen Handelsprodukten nur geringfügige Unterschiede.

Tabelle 8:

https://www.lederpedia.de/

Last update: 2019/04/29 veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972 https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen:sonderdrucke:103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972 1928

Tabelle 8 Nitrocellulose-Emulsionen

% Trockensubstanz	13,1	21,5	12,9	15,1	20,5
% Sulfatasche	0,08	0,04	0,05	0,09	0,04
pH-Wert	4,7	4,8	5,5	4,6	4,6
Säurezahl	0,6	0,2	0,2	1,2	1,2
Viskosität	14,1	40,1	14,0	15,0	33,5
Verdickbarkeit	—	—	—	—	—
Klebrigkeit	—	—	—	—	—
Weichheit bzw. Härte	h h	h h	mh	h	h h
Kältebruchtemperatur	— 5	— 5	— 5	— 5	— 5
% Wasseraufnahme (24 Std.)	3	5	5	10	10
% Dehnung	17	18	44	22	5
Zugfestigkeit Kp/cm²	90	102	34	51	36

Printed on 2024/04/07 13:09

Seit einer Reihe von Jahren sind auch Nitrocellulose-Emulsionen im Handel, die vorwiegend bei der Bügelzurichtung anteilig in den oberen Deckschichten und Schlußappreturen eingesetzt werden. Das IR-Bild ist bei diesen Produkten das gleiche wie bei den normalen Nitrocellulose-Deckfarben, zusätzliche Inhaltsstoffe wie Emulgatoren (bei den bei uns untersuchten Produkten vorwiegend Äoaddukte) und von Weichmachern (bei den von uns untersuchten Produkten vorwiegend Phthalsäureester) lassen sich im IR-Spektrum eindeutig identifizieren, so dass die analytische Untersuchung der Zusammensetzung auch hier keine Schwierigkeiten bereitet. Die Eigenschaften der mit diesen emulgierten Produkten erhaltenen Filme sind aus Tabelle 8 ersichtlich. Die Handelsprodukte sind meist für eine relativ harte Zurichtung eingestellt, bei weicheren Zurichtungen müssen zusätzlich Weichmacherzugaben erfolgen. Alle Filme sind erwartungsgemäß nicht klebrig, nur mäßig kältebeständig, weisen keine nennenswerte Wasseraufnahme auf und besitzen im Vergleich zu den Filmen aus Polymerisatbindern relativ hohe Festigkeitseigenschaften, andererseits aber wesentlich niedrigere Dehnungswerte, die natürlich durch Zusatz weiterer Weichmachermengen gesteigert werden können.

Die Gruppe der Nitrocellulose-Deckfarben hat insgesamt bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung der verschiedenen Handelsprodukte keinerlei Probleme ergeben, bei Aufstellung einer Einteilungsordnung der Deckfarben sollte hier grundsätzlich zwischen in organischen Lösungsmitteln gelösten und emulgierten Produkten unterschieden werden.

Deckfarben auf Basis von Eiweißstoffen und Polyamiden

Auch in dieser Gruppe hat die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten ergeben. Bei einer Gruppeneinteilung sollten hier drei Untergruppen unterschieden werden.

Normale Eiweißprodukte auf Basis von Albumin und Casein, wie sie in Casein-Deckfarben und in technischen Glänzen vorliegen. Das Vorhandensein von Eiweißstoffen in Deckfarben kann im IR-Spektrum eindeutig diagnostiziert werden, und ebenso sind zusätzlich vorhandene Weichmachungsmittel klar zu erkennen. Filmuntersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, weil die ausgegossenen Schichten bekanntlich Rasterstruktur besitzen und daher keine zusammenhängenden Filme ergeben.

Modifizierte Caseine, die durch Veresterung der sauren Carboxyl- und Phosphatgruppen hergestellt werden. Dadurch werden sie in verdünnten Säuren löslich und sind nicht mehr gegenüber dem sauren Ledergrund empfindlich. Sie werden zur Grundierung stark saugfähiger oder narbenbeschädigter Leder verwendet. Teilweise werden auf dieser Basis aufgebaute Produkte auch in Verbindung mit Polymerisatbindern eingesetzt, um deren Echtheitseigenschaften zu verbessern.

Polyamidartige Eiweiß-Kondensationsprodukte. Diese eiweißähnlichen nicht thermoplastische Bindemittel, im Handel unter der Bezeichnung Luron-Binder, zeigen im IR-Spektrum etwa die gleichen Banden wie die Eiweißstoffe, dazu aber im Gebiet höherer Wellelängen über 8 [.im noch eine Reihe zusätzlicher Banden, die für diese Bindemittel charakteristisch sind und sie eindeutig zu charakterisieren gestatten. Dabei ist auch der Luronbinder UW, der als weichmachender Zusatz zum Luronbinder U eingesetzt wird, durch zu sätzliche Banden im IR-Spektrum zu charakterisieren. Die Luronbinder werden in erster Linie bei Glanz- und Bügelzurichtungen in den oberen Schichten ein gesetzt und müssen bei einer Gruppeneinteilung gegenüber den normalen Caseindeckfarben und den Produkten auf Basis modifizierter Caseine als Sondergruppe klar unterschieden werden.

Polyurethan-Binder

Polyurethane entstehen bekanntlich bei der Polyaddition von polyfunktionellen Isocyanaten mit Molekülen, die mehrere reaktive Wasserstoffatome besitzen (Alkohole, Amine, Carbonsäuren, Ester mit endständigen alkoholischen Gruppen usw.). Diese Reaktion führt zu hoch vernetzten und sehr widerstandsfähigen Polyurethanschichten auf dem Leder. Im IR-Spektrum kann der Ablauf dieser Polyaddition, die als Zeitreaktion verläuft, im Verschwinden der charakteristischen Isocyanatbande deutlich verfolgt werden, über die Auswirkung der Pflegeleichtzurichtungen auf Polyurethanbasis auf die Ledereigenschaften hat erst kürzlich Pauckner eingehend berichtet, so dass auf die dort gemachten Ausführungen verwiesen werden kann. Für eine den Praktiker interessierende Gruppeneinteilung ist die folgende Gruppierung zu berücksichtigen:

Reine Polyurethanbeschichtungen. Die Polyurethane entstehen dabei auf der Lederoberfläche durch Polyaddition von polyfunktionellen Isocyanaten mit Alkoholen, Aminen, Carbonsäure, Estern usw., die mehrere reaktive Wasserstoffatome im Molekül enthalten. Hierher gehören Einkomponenten und Zweikomponentenprodukte.

Produkte, bei denen als Reaktionskomponente hydroxyigruppenhaltige Acrylate oder Acrylate mit anderen reaktiven Gruppen eingesetzt werden. Bei ihrem Einsatz bleibt der lederartige Griff etwas besser erhalten, und die Schichten ergeben eine höhere Wasserdampfdurchlässigkeit. Als Nachteile seien etwas raschere Benetzbarkeit bei Einwirkung von Wasser infolge stärkeren Aufquellens, etwas größere Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und etwas geringere Scheuerfestigkeit infolge unterschiedlicher Thermoplastizität angeführt, doch sind diese Unterschiede gegenüber den Produkten der Gruppe a) verhältnismäßig gering.

Produkte, die Nitrocellulose (Ceilulosenitrat) als weitere Komponente enthalten. Auch hier kann als Vorteil ein lederartigerer Griff angeführt werden, als Nachteile eine etwas größere Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und bei Einwirkung von Säuren und Laugen. Diese Unterschiede zu a) sind im Vergleich zu den unter b) angeführten Produkten stärker ausgeprägt.

Vorschlag einer Gruppeneinteilung

Tabelle 9:

Tabelle 9 Gruppeneinteilung von Deckfarben

I. Eiweißdeckfarben
a) normale Caseindeckfarben
b) Produkte auf Basis modifizierter Caseine
c) Polyamidartige Eiweiß-Kondensationsprodukte

II. Nitrocellulosedeckfarben
a) Nitrocellulose (Cellulosenitrat) in organischen Lösungsmitteln
b) Nitrocellulose (Cellulosenitrat) in wäßriger Emulsion

III. Binderdeckfarben (Polymerisatbinder)
1. Acrylat-Binder. Dabei sind folgende Angaben erforderlich:
a) Art des Esters (Methyl-, Äthyl- oder Butylester)
b) Zusätze unveresterter Acrylsäure
c) Anwesenheit von Estern der Methacrylsäure
d) Anwesenheit anderer Monomere wie Styrol, Acrylnitril, Butadien, Vinylacetat, Vinylidenchlorid usw.

2. Butadien-Binder
a) Binder auf Basis Butadien + Acrylnitril
b) Binder auf Basis Butadien + Acrylnitril + Styrol
Für beide Gruppen ist ferner anzugeben, ob andere Monomere wie Methacrylate, Vinylacetat, Vinyliden-chlorid usw. mit einpolymerisiert sind

IV. Polyurethandeckfarben
a) Reine Polyurethane, auf Basis von polyfunktionellen Isocyanaten mit Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren, Estern usw. mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen im Molekül (Ein- und Zweikomponentenprodukte)
b) Produkte mit Acrylaten als Reaktions-komponente, die Hydroxylgruppen oder andere reaktionsfähige Gruppen enthalten
c) Produkte mit Nitrocellulose als weitere Lackkomponente

Wie die vorstehenden Ausführungen gezeigt haben, reichen die bisher üblichen Gruppeneinteilungen auf dem Gebiet der Deckfarbe n nicht aus, um dem Praktiker Angaben an die Hand zu geben, die ihn

bei der heute fast unübersehbaren Vielfalt der auf dem Markt befindlichen Handelsprodukte von einem rein empirischen Herumprobieren erlösen. Insbesondere die übliche Einteilung der Polymerisatbinder in die beiden Gruppen der Acrylat- und Butadienbinder ist völlig unzureichend, da sich in beiden Gruppen je nach der chemischen Zusammensetzung Einzelprodukte mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften befinden. Dagegen konnten wir zeigen, dass zwischen dem stofflichen Aufbau der eingesetzten Materialien und den erzielten Eigenschaften der Deckschichten klare Beziehungen bestehen, so dass es nahe liegt, eine für den Praktiker brauchbare Gruppeneinteilung auf Basis der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Deckfarben aufzubauen. In Tabelle 9 ist eine solche Gruppeneinteilung wiedergegeben, wie sie sich zwangsläufig aus den Feststellungen dieser Arbeit ergibt. Dabei sind wir uns natürlich darüber im klaren, dass die Eigenschaften insbesondere der Polymerisatbinder nicht nur von den unterschiedlichen Monomeren bestimmt werden, sondern dass auch die Reihenfolge der Monomeren im Polymerisat, die Aufpfropfung von Seitenketten, die Seitenvernetzung zwischen verschiedenen Ketten und natürlich auch die Teilchengröße als solche einen wesentlichen Einfluss ausüben. Man darf also von der Kenntnis der Zusammensetzung nicht Ausschließliches erwarten. Unsere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass aus dem Wissen um die chemische Zusammensetzung der Deckfarben, die infrarotspektroskopisch leicht festgestellt werden kann, viele Angaben über die Eigenschaften der resultierenden Filme abgeleitet werden können. Eine systematische Gruppeneinteilung nach chemischen Gesichtspunkten würde daher dem Praktiker Anhaltspunkte an die Hand geben, die ihm gestatten, etwas mehr von dem rein empirischen Herumprobieren zum systematischen Einsatz der verschiedenen Produkte zu kommen. Damit wäre für die Praxis der Deckfarbenzurichtung ein wesentlicher Fortschritt erreicht.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die uns über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsinstitute (AiF) übermittelte finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dr. Pauckner für viele Ratschläge bei der Auswertung unserer Untersuchungsergebnisse.

Literaturangaben:

1. Vgl. z. B. J. A. Handcomb, J. S. L. T. C. 1959, 237 - A. W. Landmann und R. G. Mitton, J. S. L. T. C. 1962, 90 - A. W. Landmann, J. S. L. T. C. 1962, 97; F. van Tornout, A. Lesuisse und T. E. L. R. Samyn, Chimie du Cuir (Belg.), 1969, 55
2. K. Eitel, Das Leder 1961, 25
3. Das Leder 1962, 168
4. K. Eitel, Das Leder 1967, 152
5. Vgl. z. B. H. E. Nursten und C. H. Pearson, J. S. L. T. C. 1964, 456 - H. E. Nursten und D. W. Selby, J. S. L. T. C. 1966, 317 -L. Müller, G. Reich und F. Statiner, Das Leder 1966, 221 - W. Fischer und G. Leuckroth, Gerbereiwissenschaft und -praxis 1937, 13; 1938, 196
6. H. Herfeld und K. Schmidt, Das Leder 1972, S. 61-79
7. W. Pauckner, Gerbereiwissenschaft und -praxis, Mai 1972

Kategorien:

Alle-Seiten, Gesamt, Lederpruefung, Sonderdrucke, Zurichtung

Quellenangabe:

Quellenangabe zum Inhalt

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz CC Attribution-Share Alike 4.0 International. Informationen dazu finden Sie hier Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de. Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus Lederpedia.de muss zuvor eine schriftliche Zustimmung (Anfrage via Kontaktformular) zwingend erfolgen.

---

www.Lederpedia.de - *Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon*
Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

---

From:
https://www.lederpedia.de/ - **Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon**

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/103_gruppeneinteilung_von_deckfarben_auf_grund_infrarotspektroskopischer_untersuchungen_aus_dem_jahre_1972

Last update: **2019/04/29 19:28**