

Rheologische Charakterisierung von Pulverlacken

Rheological Characterization of Powder Coatings

M. Osterhold,
Y. Jäger,
Wuppertal,
Germany



1 Einleitung

In der industriellen Serienlackierung werden Pulverlacke schon seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich zur Beschichtung von Kühlschränken, Fahrrädern, Metallmöbeln oder Computern eingesetzt. Diese Pulverlacke bestehen aus Kunstharzen, Härtern, Pigmenten, Füllstoffen und Additiven und können mit Hilfe der elektrostatischen Applikation (Tribo- oder Corona-Prinzip [1]) verhältnismäßig einfach auf das zu lackierende metallische Objekt aufgebracht werden. Da Pulverlacke zu 100 % aus Feststoffen bestehen, gibt es beim Filmbildungs-

prozeß keine Lösemittel-

emissionen, und der entstandene Overspray kann wieder verwendet werden. Typische Einbrenntemperaturen dieser Pulverlacke liegen bei 150–200 °C. Diese Pulverlacke sind jedoch aufgrund ihrer bisherigen technischen Konzeption nicht für einen Einsatz in der Automobiledecklackierung geeignet. An eine Automobiledecklackierung werden extrem hohe Anforderungen hinsichtlich niedriger Schichtdicke, Verlauf und Glanz gestellt, die mit Pulverlacken diesen Zuschnitts bisher nicht erreichbar waren. Aufgrund dessen werden in der Lackindustrie seit wenigen Jahren neuartige Pulverlackssysteme entwickelt.

Während bei der Industripulver-Lackierung typische Schichtdicken im Bereich von 60–100 µm liegen, sind

In diesem Artikel werden rheologischen Messungen an Pulverlacken für die Automobiledecklackierung und an ihren Basismaterialien (Harz und Härter) vorgestellt. Die ermittelten Viskositäts-Temperaturverläufe der Pulverlacke weisen ein charakteristisches Viskositätsminimum auf, das extrem von der gewählten Aufheizrate abhängt. Ein Vergleich mit einem Pulverlack für die Industrie-Serienlackierung zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten, jedoch auf einer völlig anderen Viskositätsskala.

This article presents rheological measurements conducted on powder coatings used as surface coatings on automobiles and on the base materials used in making powder coatings (resin and hardener). The measured viscosity-temperature profile of the powder coatings exhibits a characteristic viscosity minimum which highly depends on the selected heating rate. A comparison with a powder coating used in an industrial series application process shows qualitatively similar behavior, although the magnitudes of the viscosities varied significantly.

1 Introduction

Powder coatings have been successfully used for decades in industrial series application processes for painting refrigerators, bicycles, metal furniture and computers. These powder coatings consist of polymer resins, hardeners, pigments, fillers and additives, and can be relatively easily applied to metals using electrostatic (tribo or Corona) techniques [1]. Because powder coatings consist solely of solid particles, no solvents are released and the overspray which occurs during the film building process can be captured and reused.

Typical cure temperatures for these powder coatings are between 150 and 200 °C.

Powder coatings applied in industrial series application processes are not technically advanced enough for surface painting of automobiles. The demands for automobile coatings are extremely high with respect to coating thickness, running and leveling properties, and surface luster, and conventional powder coatings have not yet been able to satisfy these demands. Therefore, new powder coatings have recently been developed by the paint industry.

The coating thickness of conventional powder coatings used in industry ranges from 60–100 µm; in comparison, thicknesses from 30–60 µm can be realized in newly developed powder coatings for automobiles. The basis materials for these new powder coatings are epoxy functional acrylate and acetyl anhydride.

The production of powder coatings involves making a dry premix of the various ingredients such as resins, hardeners, pigments, additives, etc. The premix is fed to an extruder in which the components are melted and homogeneously mixed. Following extrusion, the melt undergoes cooling at ambient temperature. Afterwards, the solidified powder coating/melt is broken into chunks and then ground and sieved [2, 3]. The result is a powder coating with a defined particle size distribution for electrostatic application. Apart from the particle size, the most important characteristic for

Dr. Michael Osterhold,

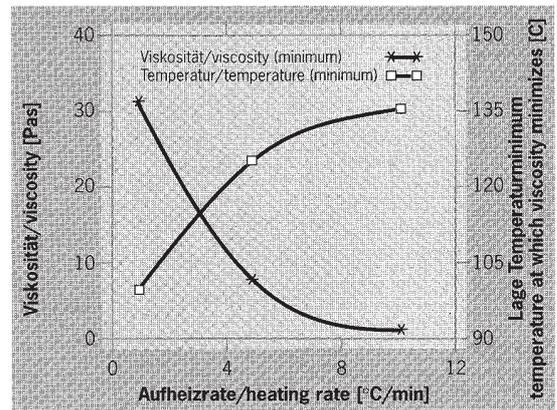
geb. 1959, studierte Physik an der Ruhr-Universität Bochum. Nach dem Diplom war er vier Jahre als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig und promovierte 1988 am Institut für Experimentalphysik der Ruhr-Universität Bochum. Seit Anfang 1989 ist er im Zentralbereich Forschung der Herberts GmbH, Wuppertal, tätig und leitet dort die Zentrale Physik.

Dr. Michael Osterhold was born in 1959 and majored in Physics at the Ruhr-University in Bochum. After receiving his diploma he continued to work at the Ruhr University and received his doctorate in 1988 from the Institute for Experimental Physics. Since the beginning of 1989 he has been working in the Central Res. Dept. of Herberts GmbH, Wuppertal where he is in charge of the Physics Dept.



Abb. 5:
Lage des Viskositätsminimums und der Viskositätswerte im Minimum bei verschiedenen Aufheizraten (Meßwerte sind durch spline-Funktionen verbunden)

Fig. 5:
Temperature at which the viscosity minimizes and the minimum viscosity values at various heating rates (data points are connected with a spline function)



dieser Messungen mußte jedoch sichergestellt werden, daß die Messung nicht weit vor der vollständigen Vernetzung durch Überschreiten des zulässigen Drehmomentbereiches am Rheometer abgebrochen wurde. Es mußten der Drehmomentstab am Meßgerät und die Scherrate so gewählt werden, daß der gesamte Temperaturbereich ohne Wechsel des Torsionsstabes durchfahren werden konnte, da ein Wechsel des Torsionsstabes während der Messung aufgrund zunehmender Vernetzung des Pulverlacks die Messung verfälscht hätte. Mit den zur Verfügung stehenden Torsionsstäben stellte sich eine konstante Scherrate von 4.6 s^{-1} als geeignet heraus, mit der alle Viskositäts-Temperatur-Verläufe der Pulverlacke (auch die Messungen der nächsten Kapitel) meßtechnisch einwandfrei ermittelt werden konnten. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit von Messungen bei einer Scherrate von 0.9 s^{-1} mit einer Messung bei 4.6 s^{-1} wurde der Pulverlack A bei einer Aufheizrate von 1 °C/min mit diesen zwei unterschiedlichen Scherraten vermessen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergaben sich im Viskositäts-Temperatur-Verlauf kaum Unterschiede.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, hängt das rheologische Verhalten des Pulverlacks in ganz entscheidender Weise von der gewählten Aufheizrate ab. Lediglich der Kurvenverlauf, d. h. zunächst Viskositätsabnahme bei Temperaturerhöhung bis zum Erreichen eines Minimums mit anschließender Viskositätszunahme (zunehmende Vernetzung), ist für alle Aufheizraten ähnlich. Die Lage des Viskositätsminimums und die Absolutwerte der Viskosität sind jedoch extrem unterschiedlich (s. Abb. 5). So fällt bei einer Aufheizrate von 1 °C/min die Viskosität von anfänglich rd. 70 Pas bei 85 °C nur auf 31 Pas im Minimum, bei einer Aufheizrate von 10 °C/min dagegen auf etwa 1.4 Pas. Qualitativ lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- ◆ hohe Aufheizrate liefert niedrige Viskosität
- ◆ höhere Aufheizrate verschiebt das Viskositätsminimum zu höheren Temperaturen

Dieser beobachtete Effekt ist für die Praxis von großer Bedeutung, da zur Ausbildung eines optimalen Verlaufes eine niedrige Schmelzviskosität während der Vernetzungsphase erwünscht ist [7].

3.3 Einfluß von rheologischen Additiven

In Abb. 6 sind die Meßergebnisse der rheologischen Untersuchung an einem anderen Pulverlack (hier B genannt) sowie bei Zugabe eines rheologischen Additivs dargestellt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von $105\text{--}140 \text{ °C}$ mit einer Aufheizrate von

Only the general trend is similar for the different heating rates, i. e. initial decrease in viscosity with increasing temperature until a minimum is reached, followed by increasing viscosity during crosslinking. Both the temperature at which the viscosity minimizes as well as the relative values of the viscosity differ significantly for the 3 heating rates (see Fig. 5). Thus, for a heating rate of 1 °C/min the viscosity falls off from 70 Pas at 85 °C to a minimum of 31 Pas, whereas for a heating rate of 10 °C/min it falls to 1.4 Pas. The results can be qualitatively summarized as follows:

- ◆ high heating rates lead to low viscosities
- ◆ higher heating rates shift the viscosity minimum to lower temperatures.

These observations have an important practical significance because to develop optimal applicability of the powder coating, it is desirable to have a low viscosity during the crosslinking phase [7].

3.3 Influence of Rheological Additives

In Fig. 6 results are shown of rheological measurements on a second powder coating (designated B) with and without rheological additives. Measurements were conducted between 105 and 140 °C with a heating rate of 10 °C/min . The curves are noteworthy for their continuous parabolic shape and the presence of a viscosity minimum. As seen in Fig. 6, the additives lead to approximately a six fold reduction in the viscosity. To test for reproducibility the measurements were repeated in duplicate and identical behavior was obtained.

3.4 Comparison with Typical Powder Coatings

All of the preceding measurements were performed on powder coatings which were designed for the automobile industry and had exceptional properties (good applicability and leveling properties, small coating thickness, etc.). In comparison, typical powder coatings exhibit very different properties. In Fig. 7 the typical parabolic viscosity-temperature dependence of an industrial powder coating is shown using a heating rate of 10 °C/min . The viscosity values are considerably higher and the temperature at which the viscosity minimizes is shifted by $+30 \text{ °C}$ in comparison with the powder coating designed for automobiles.

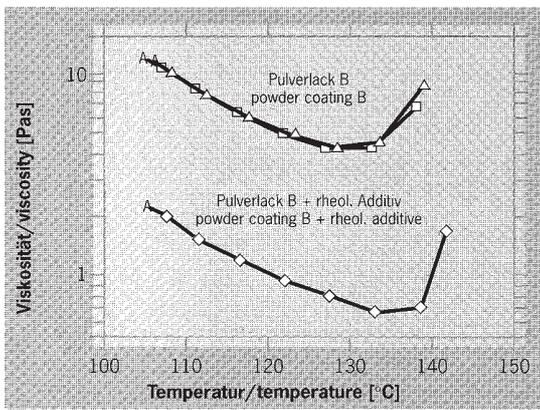


Abb. 6:
Viskositäts-Temperatur-Verhalten des Pulverlackes B mit und ohne rheologischem Additiv

Fig. 6:
Viscosity as a function of temperature for powder coating B with and without rheological additive

10 °C/min durchgeführt. Zu beobachten ist stets ein parabelähnlicher Kurvenverlauf mit einem Viskositätsminimum. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, äußert sich der Einfluß des Additivs in einem extremen Absinken des Viskositätsniveaus um einen Faktor von rund 6. Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Messungen wurde der Pulverlack zweimal vermessen – es zeigen sich praktisch deckungsgleiche Kurvenverläufe.

3.4 Vergleich mit üblichen Pulverlacken

Alle bisher vorgestellten Messungen bezogen sich auf Pulverlacke für die Automobildecklackierung mit einem speziellen Anforderungsprofil (guter Verlauf, geringe Schichtdicke etc.). Im Vergleich dazu zeigen übliche Pulverlacke ein völlig anderes Verhalten. Zwar zeigt sich auch hier (Abb. 7, Aufheizrate 10 °C/min) der typische parabelförmige Viskositäts-Temperatur-Verlauf, jedoch auf einem größenordnungsmäßig höheren Viskositätsniveau. Weiterhin ist die Lage des Temperaturminimums um etwa 30 °C zu höheren Temperaturen hin verschoben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erstmals rheologische Messungen zur Charakterisierung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufes von Pulverlacken für die Automobildecklackierung vorgestellt. Ausgehend von der Untersuchung der Basiskomponenten (Harz und Härter) wurde das rheologische Verhalten von Pulverlacken für verschiedene Aufheizraten untersucht und der Einfluß von rheologischen Additiven aufgezeigt. Ein Vergleich mit einem Standard-Pulverlack für die Industrie-Serienlackierung verdeutlichte die Unterschiede zwischen Automobil- und Industrie-Pulverlack.

Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte sein, die Ergebnisse dieser Grundsatzuntersuchung mit anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z. B. Verlauf, Glanz, Decklackstand etc., zu korrelieren. Erste weitergehende Versuche zeigen, daß nicht nur der Parameter „Viskosität“, sondern auch hier die Teilchengrößenverteilung des Pulvers Einfluß auf diese Eigenschaften nimmt.

Die Autoren bedanken sich an dieser Stelle bei Dr. Kinza und bei Dr. Stein (beide Herberts GmbH, Pulverlacklabor Automobilserie) für die fachliche Unterstützung und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

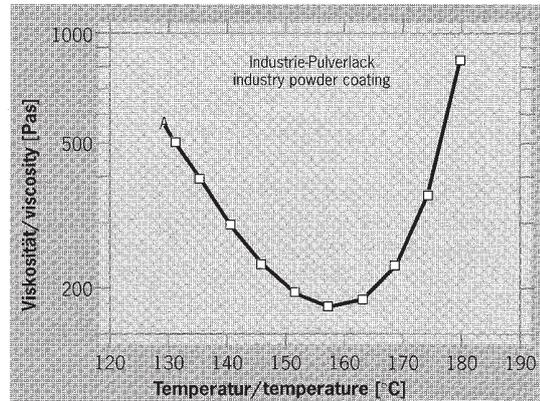


Abb. 7:
Viskositäts-Temperatur-Verlauf eines Standard-Pulverlackes für die Industrie-Serienlackierung

Fig. 7:
Viscosity as a function of temperature for a standard powder coating used in series application processing

4 Conclusions and Outlook

Rheological measurements for characterizing the viscosity-temperature dependence of powder coatings for automobiles have been presented. Beginning with an examination of the basis materials (resin and hardener) the rheological behavior of powder coatings at different heating rates was investigated and the influence of rheological additives was determined. A comparison with a standard powder coating used in series application processes clarified the differences in the two types of powder coatings.

The aim of future investigations will be to correlate the results of this investigation with properties important for practical applications, such as ease of application, shine, coating thickness, etc. Initial investigations show that not only the viscosity but also the particle size distribution of the powder have an important influence on these properties.

The authors thank Dr. Kinza and Dr. Stein (Herberts GmbH, Powder paint laboratory) for helpful discussions and critical review of the manuscript.



- [1] W. Kleber, farbe+lack 91 (1985), No. 10, p. 900
- [2] K. Weigel in: „Lack-Schwerpunktthemen“, Vol. 4, Pulverbeschichtung, Vincentz Verlag, Hannover, Germany
- [3] M. Jöllenbeck in: „Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen“, Vol. VIII, Part 2, H. Kittel (Ed.), Colomb Verlag, Berlin (1980), Germany
- [4] P.G. de Lange, Proceedings of the VI. Conf. in Org. Coatings Sci. Techn., Athens (1980), p. 366
- [5] T. Nakamichi, Prog. Org. Coatings 8 (1980), p. 19
- [6] M. Breucker et al., farbe+lack 96 (1990), No. 2, p. 103
- [7] R.H. Coates, Surface Coatings Australia (1990), No. 7, p. 14