Ein leuchtendes Beispiel

FUNKTIONSPIGMENTE //TAGESLEUCHTPIGMENTE
FÜR LACKE, PVC UND PU

Rami Ismael

Tagesleuchtpigmente (TLP) sind fluoreszierende Farbmittel, die bereits durch normales Tageslicht zum Leuchten angeregt werden. Der unsichtbare UV-Anteil des Tageslichts wird dabei in sichtbares Licht umgewandelt und ein Teil des sichtbaren kurzwelligen Lichtes wird in die Fluoreszenzfarbe umgewandelt. Es erhöht sich die „Lichtausbeute“ bei definierten Wellenlängen. Sie erscheinen wesentlich brillanter und farbstärker als herkömmliche Farben. Auch unter Schwarzlicht (UV-Licht) zeigen sie ein starkes Leuchtvermögen, während „normale“ Farben grau erscheinen.

Einsatzbereich von Tageslichtpigmenten

Durch diese Signalwirkung werden Tagesleuchtpigmente vor allem im Warn- und Sicherheitsbereich verwendet, für Markierungen und Gefahren-Kennzeichnungen. Typische Anwendungen sind die Lackierungen von Rettungsfahrzeugen oder z. B. die Sicherheitswesten in leuchtendem Orange oder Gelb. In den letzten Jahren spielen Tagesleuchtfarben auch im Bereich der Werbung eine immer größere Rolle. Neonfarben werden als auffällige modische Accessoires eingesetzt, auch Zeitschriften und Werbeplakate setzen auf die drastische Signalwirkung der Leuchtfarben. Auch die Verpackungsindustrie interessiert sich zunehmend für Tagesleuchtpigmente, da immer mehr Kunden ihre Produkte gerne in auffallender Weise präsentieren möchten, um sich von der Konkurrenz abzuheben.
99 % der TLP sind organische Fluoreszenzfarbstoffe, die in Trägerharze und Polymere eingebunden sind.
Deshalb sind sie die besten erhältlichen Stir-in Pigmente, es ist keine Vermahlung nötig und die Kompatibilität mit Harzen ist optimal. Die Beständigkeit der Pigmente hängt hauptsächlich von der verwendeten Polymertechnologie ab.
Lösungsmittelbeständige, stark fluoreszierende Pigmente sind bisher nur auf der Basis gehärteter formaldehydhaltiger Polymere erhältlich. Dazu gehören Melamin-Toluolsulfonamid-Formaldehyd Harze, wie auch Benzoguanamin-Formaldehyd Harze, die eine geringere Lichtstabilität aufweisen [1].
In der Literatur werden formaldehydfreie, hochfluoreszierende Pigmente erwähnt [1], von denen einige auch im Markt erhältlich sind. →

Ergebnisse auf einen Blick

- Mit den neuen Technologien ist die Vision einer formaldehydfreien Herstellung von fluoreszierenden Pigmenten realistisch geworden. Verzicht auf Formaldehyd bei Tagesleuchtpigmenten ist nicht mehr mit Kompromissen verbunden.
- Die neuen Technologien übertreffen in allen Attributen ihre formaldehydhaltigen Vorläufer.
- Eine ähnliche Technologie soll bald auch die Anwendung von fluoreszierenden Pigmenten in kosmetischen Endprodukten ermöglichen. Dazu werden Hybridharze mit kosmetischen Farbstoffen wie D&C Yellow 8, D&C Red 28, D&C Red 21, D&C Violet 2, FD&C Blue1, FD&C Red 5 und allen erhältlichen „Lake“-Versionen dieser Farbstoffe kombiniert.

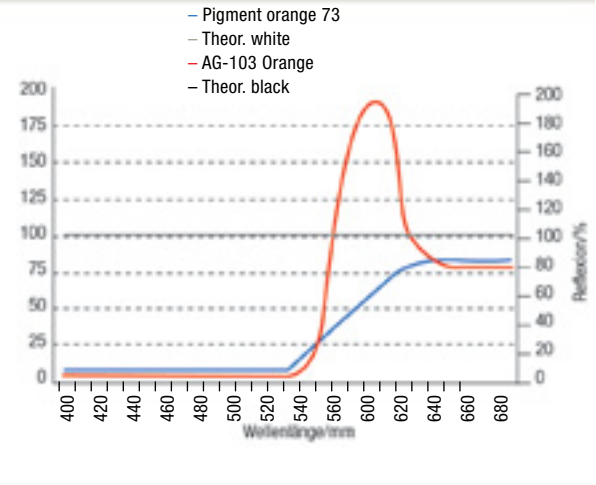

Abb. 1 // Reflektion von AG-103 Orange vs. Pigment Orange 73 (gleiche Konzentration, gleiche Titanoxid-Anteile)

Tab. 1 // Lösungsmittelbeständigkeit von AC-103 Orange (Melamin-Toluolsulfonamid-Formaldehyd Harz) gegenüber AG-103 Orange (Hybrid-Harz)

Lösungsmittel	AC-103 Orange	AG-103 Orange
MEK : Xylol (50 : 50)	5	5
Methanol	5	5
Ethanol	5	5
Propanol	5	5
Ethylacetat	4	5
Xylol	5	5
Aceton	3	5
Methylethylketon (MEK)	4	5
Cyclohexanon	3	5
3 % NaOH-Lösung	5	5
Wasser + Ethanol	5	5

Tab. 2 // Vergleich der Reflektionsmaxima und der L*a*b-Werte zwischen der AC-10- (formaldehydhaltig) und AG-10-Serie (formaldehydfrei) in Acryllack

Produkt	Farbe	max. Refl.	WL/nm	L	a	b
AC-100	Lemon	190	520	109	-43	115
AG-100	Lemon	195	520	110	-50	116
AC-103	Orange	235	610	82	85	92
AG-103	Orange	233	600	86	74	89
AC-104	Orange-Red	226	610	87	87	72
AG-104	Orange-Red	213	610	84	84	79
AC-105	Red	223	610	72	92	56
AG-105	Red	212	610	74	87	54
AC-106	Pink	218	610	75	94	10
AG-106	Pink	212	610	77	91	18
AC-107	Magenta	190	620	71	91	6
AG-107	Magenta	182	620	72	88	3

WL = Wellenlänge, max. Refl. = Maximumreflektion

Abb. 2 // Test des AG-100 Lemon (5 % in PVC bei 175 °C)

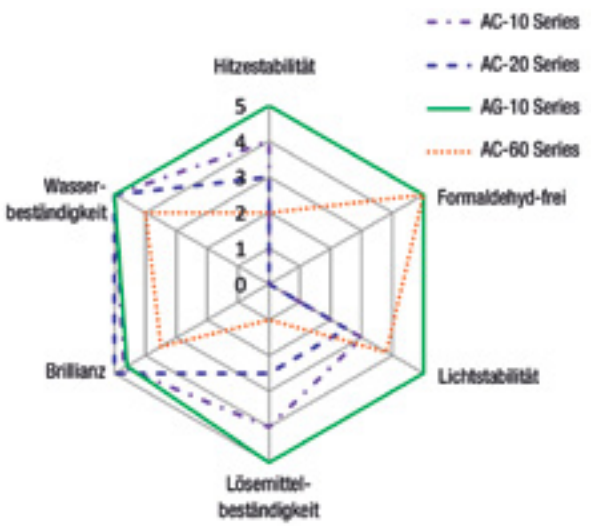

Abb. 3 // Stabilitätseigenschaften der formaldehydfreien Serien AG-10 und AC-60 verglichen mit den formaldehydhaltigen Serien (AC-10 & AC-20)

Jedoch zeichnen sich diese im Vergleich zu ihren formaldehydhaltigen Pendants durch geringere Lösungsmittelbeständigkeit aus. Sie basieren auf modifizierten Polyesterharzen und eignen sich für Anwendungen, die keine Lösungsmittelbeständigkeit erfordern, wie Wasserlacke, Buntstifte, Papier- und „target coating".

Lösungsmittelbeständigkeit optimieren

Lösungsmittelbeständigkeit von fluoreszierenden Pigmenten (und jedem anderen Pigment) kann man leicht testen: Man vermahlt die Pigmente zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von 3–10 µm, gibt 1 g Pigment und 10 ml Lösungsmittel in ein Reagenzglas und lässt die Mixtur 40 Minuten im Warmwasserbad bei 37 °C stehen. Lösungsmittelbeständige Pigmente sollten nach sanftem Schütteln frei im Glas schweben und keinerlei Tendenz zur Gelbildung aufweisen. Je nach Grad der Gelbildung erhalten Pigmente Bewertungen zwischen 5 (kaum Gelbildung/am besten) und 1 (komplette Gelbildung/am schlechtesten). Übliche Lösungsmittel sind Methylethylketon mit Xylol (50:50), Aceton, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylacetat und Xylol oder Mischungen davon.
Für diesen Artikel stand die formaldehydhaltige (< 0,1 %) Produktserie „Araco-10" (AC-10) mit ihren Pigmenten AC-100 Lemon bis AC-107 Magenta zur Verfügung. Mit dieser Serie sollen die formaldehydfreien Pigmente der „Aragen-10" (AG-10) Serie (AG-100 Lemon bis AG-107 Magenta) verglichen werden.
Vorläufer der AG-10 Serie sind Modifikationen auf der Basis von Polyesterharzen. Die Polyesterharze sind die Basis für die „Araco-60" (AC-60) Pigmente, die eine geringe Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen. Modifikationen der Polyesterharze durch Zufügen von Amid-Anteilen haben zu guter Reflektion geführt, begleitet von einer niedrigen Lösungsmittelbeständigkeit.
Eine Erhöhung der multifunktionalen Anteile im Polyester-Harz (Pentaerythrit) hat die Lösungsmittelbeständigkeit zwar teilweise verbessert, dies allerdings auf Kosten der Reflektion.
Ähnliche Ergebnisse findet man bei Erhöhung der multifunktionellen Anteile in Polyamid- und Polyurethan-Harzen. Die traditionellen formaldehydhaltigen Amin-Harze sind bisher anderen Harzen überlegen.
Die AG-10 Technologie macht Gebrauch von einem Hybridpolymer der erwähnten formaldehydfreien Technologien. In *Tabelle 1* ist die Lösungsmittelbeständigkeit dargestellt. Vergleiche der Reflektion und der L*a*b-Werte zur Indikation der Farbsättigung, Helligkeit und Chroma als Unterschiede zwischen der AC-10 (formaldehydhaltig) und AG-10 (formaldehydfrei) Pigmente sind in *Tabelle 2* wiedergegeben.

Leuchtkraft unter der Lupe

Zum Vergleich der Fluoreszenz und damit der Leuchtkraftintensität sind die Pigmente in Acryllack eingemischt worden. Die typische Reflektionskurve von AG-103 Orange im Vergleich mit konventionellen Pigmenten (hier Pigment Orange 73) ist in *Abbildung 1* dargestellt. Ähnliche Vergleiche kann man für alle leuchtenden Farben der AG-10 Serie mit konventionellen Pigmenten erstellen. Bei allen Farben ist die Reflektion 2–3-mal höher als bei den konventionellen Pigmenten. AG-103 Orange erreicht in weißpigmentfreien Formulierungen eine Reflektion von 233 % oder mehr (*Tab. 2*).

Lichtechtheit und Hitzebeständigkeit

Neben der Lösungsmittelbeständigkeit sind bei Tagesleuchtpigmenten vor allem auch Lichtechtheit und Hitzebeständigkeit wichtige Anwendungskriterien. Auch in diesen Eigenschaften übertrifft die neue formaldehydfreie Serie ihre formaldehydhaltigen Pendants. Auf der BWS (Blue wool scale) zeigt AC-103 Orange in Acryl-Lack (30 %) bei einer Schichtdicke von 16 µm eine Lichtechtheit von 3, während AG-

FARBE UND LACK // BIBLIOTHEK

Füllstoffe
Detlef Gysau // 2014 // 232 Seiten // gebunden
129,- € // Bestell-Nr. 273
Als eBook mit Best-Nr. 273_PDF

JETZT BESTELLEN:
www.farbeundlack.de/shop
bestellung@vincentz.net

Füllstoffe

VON DETLEF GYSAU // 3., ÜBERARBEITETE AUFLAGE

Ob Carbonate, Siliciumdioxide oder Bariumsulfate: Bereits in der dritten Auflage beschreibt Autor Detlef Gysau in seinem Basiswerk die Funktionalität und Anwendung aller gängigen Füllstoffe. Neben grundlegenden Eigenschaften und Auswirkungen von Füllstoffen in Lacksystemen enthält die neue, vollständig überarbeitete Auflage aktuelle Daten zum Füllstoffmarkt und gibt einen Ausblick auf zukunftsweisende Trends und Entwicklungen. So wurde das Buch ergänzt um das Thema modifizierte Calciumcarbonate sowie neue Aspekte rund um Nachhaltigkeit und Ressourcenmanagement. Ein umfangreiches und praxisorientiertes Standardwerk für alle, die mit Füllstoffen arbeiten! **Auch als eBook erhältlich!**

VINCENTZ

Vincentz Network // Postfach 6247 // 30062 Hannover // Deutschland // T +49 511 9910-033 // F +49 511 9910-029

FARBE UND LACK // KIOSK APP

Eine für alles!

FORMULIERUNGS-KNOWHOW OHNE GRENZEN //
FARBE UND LACK EJOURNAL UND EBOOKS
ALS APP FÜR IHR IPAD UND IPHONE

präsentiert von
BYK
Additives & Instruments

FARBE UND LACK jetzt auch mobil. Ob FARBE UND LACK eJournals oder eBooks, künftig haben Sie Ihr Formulierungs-Knowhow gesammelt an einem Platz – dank der neuen FARBE UND LACK Kiosk App.

Als Abonnent ist der eJournal-Download für Sie kostenlos. Die FARBE UND LACK eBooks erhalten Sie zu attraktiven Konditionen.

Mehr Informationen unter: www.farbeundlack.de/kioskapp

VINCENTZ

Vincentz Network // Postfach 6247 // 30062 Hannover // T +49 511 9910 – 025 // F +49 511 9910 – 029

Abb. 4 // links: LDPE Folie mit 1,35 % AP-100 Lemon und einer Schichtdicke von 150 µm; rechts: LDPE Folie mit 1,35 % AP-100 Lemon und einer Schichtdicke von 100 µm aufgezogen auf einer weißen Schicht von 100 µm

Abb. 5 // Im Blow Molding Verfahren erzeugte LDPE-Flaschen mit einer fluoreszierenden Außenschicht und einer weißen inneren Barriereschicht

103 Orange eine Lichtechtheit von 4 auf der BWS zeigt. Die Erfahrung zeigt, dass es möglich ist, bei Gebrauch von ausgewählten UV-Absorbern, einer Schichtdicke von min. 100 µm und einer Pigmentkonzentration von 30 % eine Lichtechtheit von 6 in PVC zu erreichen. Ein Decklack mit UV-Absorbern sollte darüber hinaus eine bessere Lichtechtheit unterstützen.
Durch Lösungsmittelbeständigkeit, Lichtechtheit und guter Reflektion ist nun die Anwendung in leuchtenden Lacksystemen und Sprühdosen möglich. Für Applikationen auf einem PVC-Kalander oder im Spritzgussverfahren benötigt man zusätzlich gute bis sehr gute Hitzebeständigkeit.
Dafür wurden Mischungen von AG-100 Lemon, respektive AG-103 Orange in Weich-PVC Formulierungen bei 165 °C und 175 °C über einen Zeitraum von 20 Minuten getestet. Die Pigmentkonzentration wurde von 5 auf 10 % erhöht. Auf die typische Pigmentkonzentration von 30 % wurde verzichtet, um den Effekt der Hitzebelastung auf die Farbentwicklung besser zu beurteilen. In allen Tests blieb die Farbentwicklung gleichmäßig und die Fluoreszenz der PVC-Filme konstant hoch. Durch den Hitzeeinfluss gab es weder Geruchsbelastung noch Verkleben der Masse auf der Walze. (*Abb. 2*)
Um die Hitzebeständigkeit bei höheren Temperaturen zu evaluieren, wurde HDPE mit 1 % Pigment gefärbt und bei verschiedenen Temperaturen auf der Spritzgussmaschine getestet. Im Spritzgussverfahren in Olefinen bleibt AG-100 Lemon bis 240 °C stabil und verliert bis 280 °C lediglich an Farbstärke und Brillanz. Im Gegensatz hierzu verliert AC-100 Lemon ab 220 °C an Stabilität und beginnt bei 260 °C schwarze Verbrennungsspuren zu zeigen, verbunden mit einem unangenehmen Geruch. Hingegen blieben Kunststoffteile, die mit AG-100 Lemon gefärbt waren, auch bis 280 °C geruchlos, zeigten keine Verbrennungsspuren und blieben bis 240 °C farbstabil.
Abbildung 3 gibt einen zusammenfassenden Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der herkömmlichen Technologien der Tagesleuchtpigmente mit den Eigenschaften der neuen AG-10 Serie wieder.
Die Ergebnisse der durchgeführten Tests zeigen, dass Tagesleuchtpigmente der AG-10 Serie multivalent einsetzbar sind. Sie sind gleichermaßen geeignet für die Färbung von wässrigen und lösungsmittelhaltigen Konzentraten, Tinten, Lacken und Beschichtungen. Darüber hinaus eignen sie sich zur Färbung von Kunststoffen wie PVC, PU, Olefinen und einiger Engineering Plastics. Die höhere Lichtbeständigkeit lässt auch in höherem Masse „out door“ Anwendungen zu, was aber noch nicht für den Einsatz in Auto- oder Baulacke ausreicht.

Andere formaldehydfreie Technologien für Tagesleuchtpigmente

Neben den Pigmentserien, die ihre Partikelform in der Applikation behalten, gibt es auch Pigmente, die ab einer bestimmten Temperatur in der Applikation schmelzen, ohne darin in Lösung überzugehen. Dies führt zu hoher Migrationsechtheit und besserer Farbstärke. Schmelzende Tagesleuchtpigmente (STLP) machen sich diese Technologie zunutze. Beide Reihen „Araplast 10“ (AP-10) und „Araplast 20“ (AP-20) sind formaldehydfreie, mit Fluoreszenzfarbstoffen gefärbte Polyesteramid-Harze.
Die Färbung von lösungsmittelhaltigen Lacken oder Beschichtungen ist mit STLP-Technologie nicht möglich, da diese in solchen Medien an der schlechteren Lösungsmittelbeständigkeit scheitert.
AP-10- und AP-20-Pigmente beginnen schon bei 100 °C zu schmelzen und sind bei 140 °C vollständig aufgeschmolzen. Aus diesem Grund – und weil sie teilweise löslich in PVC und PU sind – eignen sich STLP-Pigmente nicht für die Färbung dieser Polymere, dafür aber sehr gut für die Färbung von TPU und Olefinen (LLDPE, LDPE, HDPE, PP und cPP). Während eine hohe Migrationsechtheit die Anwendung der STLP Pigmente in TPU und Olefinen ermöglicht, sind Färbungen von Polystyrol, PET und Polycarbonat nur begrenzt möglich.

Erwartungen an Tagesleuchtpigmente für die Kunststofffärbung

Wichtig für die Färbung der Thermoplaste sind die folgenden Eigenschaften:
- Kein Kleben auf den Extruder-Schnecken während der Masterbatch Produktion
- Kein oder sehr geringes „plate-out“ auf den Werkzeugen von Spritzgussmaschinen.
- Hohe Hitzebeständigkeit und akzeptable bis gute Lichtechtheit
- Geringe Geruchsbelästigung
- Geringer Gehalt an Restmonomeren für geringe Migration und zum Emöglichen von Blow Molding von dünnen Lagen/Schichten.
- Gute Fixierung der Farbstoffe zur Verbesserung der Migrationseigenschaften der Farbstoffe

– Hohe Kompatibilität der Polymere, um späteres Ausblühen oder Ausbluten zu verhindern; eine hohe Polymerkompatibilität ist zudem wichtig für die Produktion von dünnen Lagen/Schichten durch Blow Molding oder Walzen

Mit Tagesleuchtpigmenten durchgefärbte Kunststoffverpackungen sieht man bislang nur in der Putzmittelindustrie. Andere Verfahren, wie das Blasen dünner, leuchtender PE-Folien oder Flaschen mit fluoreszierender Außenschicht und weißer Innenbarriere, scheiterten bisher am hohen Restmonomergehalt und „plate-out" von Tagesleuchtschmelzpigmenten und an deren geringerer Kompatibilität mit Olefin-Kunststoffen.
In diesem Zusammenhang sollte nun die STLP-Technologie analysiert und bewertet werden.
Ein 45%iges Masterbatch wurde mit AP-100 Lemon in LDPE angefertigt. Im Endprodukt wurde das Masterbatch mit LDPE für eine Endkonzentration von 1,35 % AP-100 Lemon in LDPE (entsprechend 3 % Masterbatch) reduziert.
Zunächst wurde eine PE-Folie mit einer Schichtdicke von 100 µm produziert. Diese Folie wurde dann auf eine weiße Folie mit einer Schichtdicke von ebenfalls 100 µm aufgezogen. Eine letzte Folie wurde mit einer Schichtdicke von 150 µm produziert. Die höhere Schichtdicke ist notwendig, da der Fluoreszenseffekt ohne den deckenden, weißen Hintergrund schwächer erscheint. Die Folienproduktion lief problemlos und die resultierten Folien waren homogen und ohne Fehlspuren (*Abb. 4*).
Insbesondere die hohe Kompatibilität der AP-Pigmente mit den Olefinen, das geringe „plate-out" und der sehr niedrige Gehalt an Restmonomeren ermöglichte die Herstellung von dünnen, fluoreszierenden LDPE-Folien. Bisher waren diese nur mit PVC oder PU als Trägerpolymer verfügbar.
In einem weiteren Test wurden die Schmelzpigmente im Blow Molding Verfahren getestet. Dafür wurden zunächst mittels zweier Extruder zwei Blasschläuche produziert, die dann im Werkzeug eine Zweischicht-Flasche mit fluoreszierender, dünner Außenschicht von 250 µm und einer weißen inneren Barriereschicht von 500 µm lieferten (*Abb. 5*).
In Verlauf des gesamten Tests wurden über 4000 Flaschen produziert. Die Kombination aus fluoreszierender Außenhaut und deckender weißer Innenschicht führte zu sichtbar höherer Fluoreszenz. Diese Technik erlaubt daher den Gebrauch von Tagesleuchtpigmenten in weiteren Bereichen der Verpackungsindustrie. Die weiße Barriere-Schicht verhindert die Migration der Farbe zum Verpackungsinhalt und unterstützt gleichzeitig Fluoreszenz und Brillanz.

Literatur

[1] *Ismael, R.; Schwander, H.; Hendrix, P.:* Fluorescent Dyes and Pigments. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2013, S. 1–22.

DR. RAMI ISMAEL
studierte Chemie an der LMU München und wurde dort 1998 am Institut für Makromolekulare Chemie promoviert. Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt an der University of Kyoto/Japan. Vor dem Wechsel zur Aralon GmbH in 2012, wo er als Geschäftsführer tätig ist, leitete er die F&E-Abteilung bei einer RPM Inc. Niederlassung.

DR. RAMI ISMAEL
Aralon GmbH

Einfach einrühren

INTERVIEW // DIE QUALITÄT VON TAGESLEUCHTPIGMENTEN IST ENTSCHEIDEND FÜR EIN EINFACHES EINARBEITEN IN BESTEHENDE REZEPTUREN

Lassen sich die Tagesleuchtpigmente problemlos in bestehende Lackrezepturen einarbeiten?
Im Allgemeinen ja und das fast immer viel leichter als konventionelle Pigmente, da man die Tagesleuchtpigmente nur in die Lackformulierungen einrühren muss. Es kommt aber sicherlich auf die Qualität der Tagesleuchtpigmente an. Am wichtigsten für die Einarbeitung in Lack-Rezepturen sind Eigenschaften wie beispielsweise Beständigkeit gegen Wasser beziehungsweise Lösungsmittel, die Partikelgrößenverteilung und Spitzkornanteile, aber auch die Hitzebeständigkeit der Pigmente je nach Einarbeitungstemperatur. Diese Eigenschaften sind natürlich je nach Pigmentqualität sehr unterschiedlich.

In welche Bindemittelsystemen lassen sich die Pigmente zusätzlich einarbeiten? Gibt es hier Anwendungsgrenzen?
Gute Tagesleuchtpigmente lassen sich problemlos in viele Bindemittelsystemen einarbeiten, typisch sind Acryl-, Alkyd- und PU-Systeme. Für manche Pigmentserien ist die fehlende Lösungsmittel- respektive Wasserbeständigkeit ein Problem. Je nach Endapplikation kann für manche Pigmentserien auch eine limitierte Hitzebeständigkeit ein Problem darstellen. Wichtig ist es, im Gespräch mit dem Hersteller der Tagesleuchtpigmente die geeignete Pigmentserie herauszufinden, das spart dem Anwender viel Zeit und Mühe.

Eignen sich die Pigmente für wässrige Beschichtungssysteme?
Mit Ausnahme von wenigen Pigmentserien eignen sich die meisten Tagesleuchtpigmente für wässrige Beschichtungssysteme. Wichtige Unterschiede gibt es im Bereich der Lichtbeständigkeit, Farb- und Leuchtkraft. Es empfiehlt sich, eine eventuelle Migration der Farbstoffe aus dem trockenen Bindesystem zu testen.

// Kontakt: rami.ismael@araloncolor.com
Das Interview führte Dr. Michael Richter