

Gut Holz ohne Cobalt



HOLZLACKE // UNBESCHADET DER DISKUSSION UM COBALTHALTIGE TROCKENSTOFFE BLEIBEN ALKYDHARZE WEITERHIN FÜR DIE MEISTEN HOLZLACKE UND LASUREN IM DEKO- UND DIY-BEREICH DAS BINDEMittel DER WAHL. BEIM WECHSEL AUF COBALTFREIE ERSATZPRODUKTE IST EIN EINFACHER 1:1-AUSTAUSCH NICHT IMMER MÖGLICH, UND OFT MUSS EINE NEUE SIKKATIVIERUNG ERARBEITET WERDEN.

**Dr. Matthias Konrad, Dr. Franjo Gol,
Dr. Jörg Horakh**

Dieser Beitrag zeigt, wie die Modifikation des Bindemittels und die Auswahl des richtigen Trockners Abstriche bezüglich Trockenzeit, Härteentwicklung und Vergilbungstendenz reduziert oder sogar komplett vermeidet.

Alkydharze – Status Quo

Alkydharze sind nach wie vor eine der wichtigsten Bindemittelklassen. Neben anderen Vorteilen lacktechnischer Art, wie Glanz, Verlauf und Pigmentbenetzung, ist die autoxidative Trocknung die hervorstechende Eigenschaft, auf welche die jahrzehntelange Marktdominanz der Alkydharze zurückzuführen ist. Die Möglichkeit, als 1-komponentiges System verarbeitet zu werden, welches dann bei Raumtemperatur noch weiter vernetzen kann, macht Alkydharze vor allem für den DIY- und Malerlackbereich interessant. Aber auch für viele industrielle Anwendungen sind Alkyde das Bindemittel der Wahl.

Mit der Erweiterung durch High-Solid- und wasserbasierte Technologien sind Alkydharze auch bestens für modernere Anforderungen gewappnet. Darüber hinaus erscheinen Alkyde im Zuge der aktuellen Diskussion um nachwachsende Rohstoffe in einem besonders günstigen Licht. Bei einigen Langölkalkyden beispielsweise lässt sich mitunter ein nachwachsender Anteil von 75 Prozent und mehr erreichen. Gerade im Hinblick auf die langfristige Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe und Energieträger ist dies ein weiterer wichtiger Aspekt.

Ohne Cobalt härten

Trotz der Vorteile von Alkydharzen gibt es derzeit eine besondere Herausforderung, die durch die drohende Kennzeichnung von alkydbasierten Lacken und Farben aufgrund des Gehalts an Cobaltsalzen gegeben ist. Diese finden als Sikkativ (Trockner) in den Lacken Verwendung, d.h. sie sollen die autoxidative Härtung katalytisch beschleunigen. Seit der Ablösung – zumindest in West- und Mitteleuropa – der bleibasierten Sikkative in den letzten zwanzig Jahren gelten Cobaltseifen als die wichtigsten und leistungsfähigsten Sikkative. In den letzten Jahren gerieten allerdings auch die Cobaltseifen mehr und mehr in die Schusslinie, und man geht mancherorts davon aus, dass Cobaltverbindungen gesundheitlich weit bedenklicher sind als bislang angenommen. Dies hat zur Folge, dass in der Branche intensiv über Alternativen diskutiert wird, vor allem im Malerlack- und DIY-Bereich. Der Verkauf eines mit einem

Totenkopf gekennzeichneten Lacks an den Endverbraucher wäre praktisch unmöglich. Auf Eisen basierende Systeme gelten als geeignete Alternativen. Die Erfahrung zeigt, dass sich oft beim Wechsel von Cobalttrocknern zu Ersatzprodukten die Härte der Lackfilme auf niedrigerem Niveau entwickelt als beim Einsatz von Cobalt. Dies muss nicht unbedingt nachteilig sein, da auf diese Weise die allmähliche Versprödung des Lackfilms nicht oder in geringerem Maße stattfindet. Eine Mindesthärte sollte aber erreicht werden. Der Austausch des Trockners wirkt sich auch stark auf das Vergilbungsverhalten der Lackfilme aus. Es ist bekannt, dass Mangantrockner eine stärkere Vergilbungstendenz hervorrufen als Cobalttrockner und dass der eisenbasierte Trockner dies in erheblich geringerem Maße tut.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der im Alkydharz enthaltenen Fettsäuren auf die Lackeigenschaften in Abhängigkeit vom verwendeten Trockner zu untersuchen. Es sollte möglich sein, durch Auswahl geeigneter Fettsäuren Alkydharze zu formulieren, die mit cobaltfreien Trocknern ein mindestens gleich gutes Eigenschaftsprofil zeigen wie mit Cobalttrocknern.

Chemischer Aufbau von Alkydharzen

Alkydharze werden auf synthetischem Weg über eine Polykondensation gewonnen und bestehen (in den einfacheren Fällen) aus Fettsäuren, mindestens einem Polyol, etwa Glycerin, und mindestens einer zweiwertigen Säure, meistens Phthalsäureanhydrid.

Der entscheidende und definitionsgemäße Unterschied zu einem gewöhnlichen Polyester ist dabei aber der in einem Alkydharz enthaltene Anteil an Fettsäuren. Diese bestimmen in erheblichem Maß die Eigenschaften des Alkyds und bieten die Möglichkeit zur autoxidativen Trocknung. In der komplexen Chemie der autoxidativen Trocknung kommt den in den Fettsäuren enthaltenen Doppelbindungen im Zusammenspiel mit dem Luftsauerstoff und den als Katalysator fungierenden Metallionen eine entscheidende Rolle zu. Demnach ist die Fähigkeit zur Trocknung vorwiegend durch den Gehalt und die Verteilung der Doppelbindungen in den Fettsäuren gegeben. Diese Faktoren wiederum werden von der Art der Fettsäure bestimmt.

Die Fettsäuren stammen aus natürlichen Fetten und Ölen und treten in der Regel als Triglycerid auf: Ein Glycerinmolekül (dreiwertiges Polyol) ist mit drei Fettsäureresten verestert. Je nach pflanzlicher Quelle können der Gehalt an Doppelbindungen und die Kettenlänge der Fettsäuren stark variieren. Am wichtigsten (und besonders häufig vorkommend) sind Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen. Von diesen wiederum spielen in Alkyd-

harzen die doppelt ungesättigte Linolsäure und die dreifach ungesättigte Linolensäure eine größere Rolle als die nur einfach ungesättigte Ölsäure.

Wichtige natürlich vorkommende Fettsäuren, die auch in Alkydharzen breite Verwendung finden, sind zum Beispiel Leinölfettsäure, Sojaölfettsäure und Sonnenblumenölfettsäure. Diese und andere liegen praktisch immer als Gemisch verschiedener Carbonsäuren vor. In Abhängigkeit von der pflanzlichen Quelle variieren jedoch die Anteile einfach und mehrfach ungesättigter Fettsäuren erheblich.

Synthese der in der Arbeit untersuchten Alkydharze

Ziel der durchgeführten Synthesen war es, Alkydharze mit verschiedenen Fettsäuren zur Verfügung zu stellen, um den Einfluss dieser Fettsäuren auf ihre Wirksamkeit in Kombination mit cobaltfreien Trocknern hin zu untersuchen. Basis der Fettsäurevariation war ein kommerziell erhältliches Alkydharz, das für die Versuchsreihe leicht abgeändert wurde. Es wurden größtenteils sortenreine Variationen mit kommerziellen Fettsäuren hergestellt, im kleineren Umfang wurden auch Mischungen verschiedener Fettsäurearten verwendet. „Sortenrein“ ist hier nicht im Sinn eines chemischen Reinstoffs mit eindeutiger Identität zu verstehen. Vielmehr soll im Folgenden unter „reiner Fettsäure“ verstanden werden, dass die Fettsäure so verwendet wurde, wie sie vom Hersteller bezogen wurde. Eigentlich handelt es sich dabei aber, wie bereits oben erklärt, um bestimmte Zusammensetzungen,

Ergebnisse auf einen Blick

- Mit den richtigen Fettsäuren lassen sich Alkydharze synthetisieren, die mit cobaltfreien Trockenstoffen eine sehr gute Lackperformance auf Holz liefern.
- Im Hinblick auf Trockenzeit und Härteentwicklung sind die neuen Produkte den derzeit auf dem Markt verfügbaren Holzlacken ebenbürtig.
- Der richtige Trockner verbessert die Vergilbungsneigung von Alkydlacken

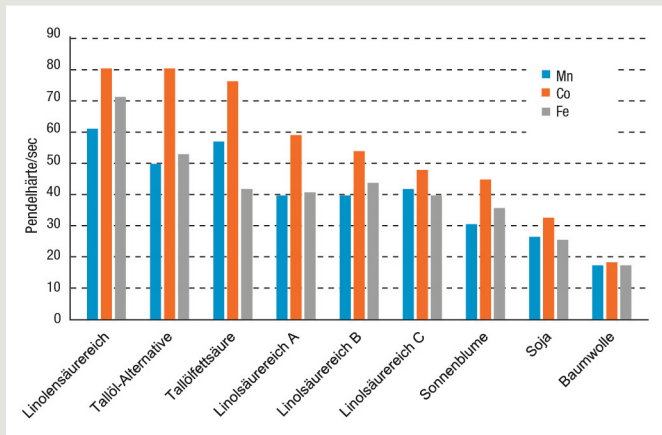


Abb. 1 // Endhärten verschiedener Fettsäuren nach fünf Monaten

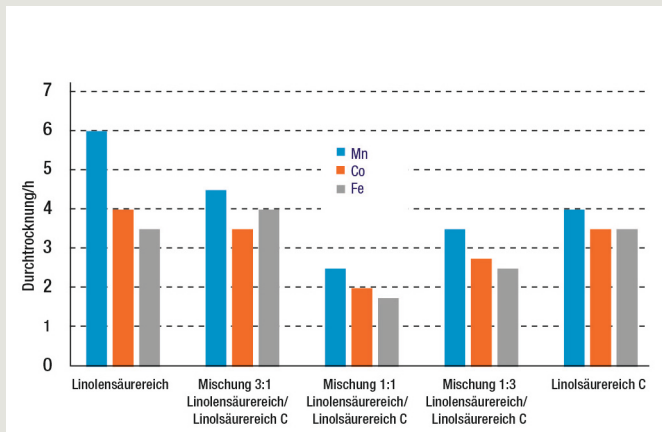


Abb. 2 // Trockenzeiten der Weißlacke

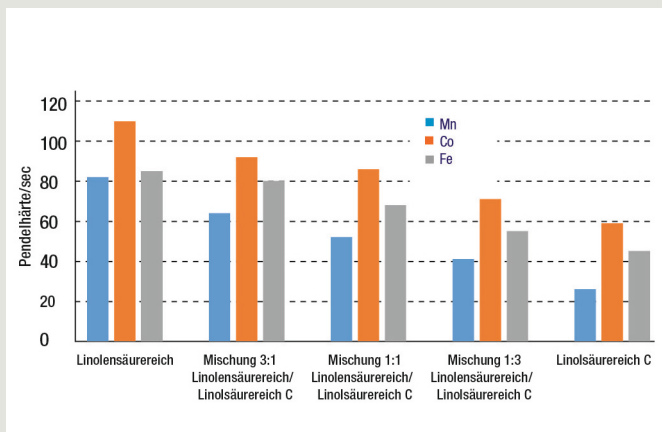


Abb. 3 // Härte der Weißlacke nach zehn Wochen

die dann beispielsweise natürlich vorkommende Fettsäureverteilungen widerspiegeln.

Die verwendeten Fettsäuren unterscheiden sich in ihrer Säurezahl beziehungsweise ihrem (mittleren) Molekulargewicht. Da diese Unterschiede eher geringfügig sind, wurde jeweils derselbe Massenanteil in den Reaktionsmischungen verwendet, so dass die Öllängen der resultierenden Alkydharze praktisch identisch waren. Ferner waren Phthalsäureanhydrid und eine Polyolmischung Bestandteil der Rohstoffzusammensetzung, deren Massenanteil über alle Versuche hinweg ebenfalls gleich gehalten wurde.

Die Herstellung der Alkydharze erfolgte mit einem typischen Laboraufbau im Lösemittelprozess unter azeotroper Veresterung, wobei als Schleppmittel Xylol diente. Verglichen mit dem alternativen, lösemittelfreien Schmelzprozess hat dies den Nachteil, dass aromatisches Lösemittel im Produkt verbleibt, das in einem Malerlack oder einem Lack für den Heimwerker in der Regel unerwünscht ist. Demgegenüber stehen mehrere Vorteile: weniger Rückstände, bessere Reproduzierbarkeit, weniger Nebenreaktionen, hellere Farbe, höhere Umsatzgeschwindigkeit. Von der prinzipiellen Möglichkeit, das Xylol nach Erreichen der Zielsäurezahl weitgehend abdestillieren zu lassen, wurde der Einfachheit halber und aus Gründen der Reproduzierbarkeit hier kein Gebrauch gemacht. Stattdessen verblieb das Schleppmittel im jeweiligen Produkt. Dies ergab in der Lieferform einen Aromatengehalt von ca. 2,5 bis 3 %.

Die Ansätze wurden jeweils auf Reaktionstemperatur geheizt und dort gehalten, bis die Säurezahl im gewünschten Bereich lag.

Danach wurde in aromatenarmem Testbenzin 140/190 (D40) angelöst und auf einen nichtflüchtigen Anteil von ca. 75 % eingestellt. Die resultierenden Viskositäten bewegten sich zum größten Teil im Bereich von 3000 bis 5000 mPas.

Eine Übersicht der so gewonnenen Alkydharze, zugehörige Viskositäten und eine Angabe zur jeweils verwendeten Fettsäure zeigt Tab. 1.

Lackformulierung

Mit den im Labor hergestellten Alkydharzen wurde jeweils ein Klarlack präpariert. Dazu wurde lediglich die Lieferform des jeweiligen Alkyds mit unterschiedlichen Primärtrocknern sikkativiert. Als Sekundärtrockner dienten Calcium und Zirkonium. Die Mengen zeigt Tab. 2.

Zur Ermittlung der Hell- und Dunkelvergilbung wurde mit einigen ausgewählten Alkyden jeweils ein Weißlack formuliert. Dazu wurde eine Titandioxidpaste im Dissolver gemäß der Formulierung in Tab. 3 gefertigt. Unter Zugabe von Glasperlen im Verhältnis 1:1 wurde die Paste 25 min bei 21 m/s angerieben. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur einen Wert von 45 – 50 °C nicht überschreitet. Der Grindometerwert lag nach der Anreibung unter 10 µm. Dann wurde ein Teil Paste mit zwei Teilen Alkydharz in der Lieferform aufgelackt (siehe Tab. 4).

Die Weißlacke wurden in der gleichen Form sikkativiert wie die Klarlacke (siehe Tab. 2).

Lacktechnische Eigenschaften

Mit den hergestellten Lacken wurden folgende Tests durchgeführt: An Lackaufzügen mit 100 µm Nassschichtdicke wurden die Trockenzeiten und die Härteentwicklung gemessen. Die Trockenzeiten wurden mit einem Beck-Koller Drying Recorder und die Härte mit einem Pendelgerät nach König ermittelt. Die Hell- und Dunkelvergilbung wurde mit einem Farbmessgerät BYK Spectro-Guide bestimmt.

Ergebnisse

Zunächst wurde eine Reihe von Alkydharzen mit jeweils nur einer Fettsäure hergestellt (Tab. 1, Alkyd Nr. 1 – 9). Es wurden Klarlacke gemäß →

Tab. 2 sikkativiert. Neben den Trockenzeiten wurde die Härteentwicklung der Lackfilme bewertet.

Es erwies sich, dass bei der angewandten Sikkativierung mit allen Trockenstoffen ähnliche Trockenzeiten realisiert werden konnten. Erwartungsgemäß zeigten die Alkyde mit erhöhtem Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren nach etwa fünf Monaten die höchste Endhärte. Es fiel aber auf, dass hier auch der Härteunterschied zwischen cobaltbasiert und cobaltfrei sikkativierten Lackfilmen deutlich geringer ausfiel als bei Alkyden mit geringerem Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren.

Das heißt, durch Verwendung von Fettsäuren mit hohem Linol- und Linolensäuregehalt lässt sich mit cobaltfreien Trocknern ein ähnliches Härteniveau erreichen wie mit Trocknern auf Cobaltbasis (Abb. 1).

Erfahrungsgemäß zeigen jedoch Alkydlacke mit hohem Gehalt an dreifach ungesättigten Fettsäuren eine deutlich erhöhte Vergilbungstendenz. Um dies zu überprüfen, wurde eine weitere Reihe von Alkyden hergestellt. Dieses Mal wurden auch Alkydharze auf Basis von Blends hergestellt (Tab. 1, Alkyd 10 – 12), um einen Vergleich mit den entsprechenden sortenreinen linolsäure- bzw. linolensäurereichen Harzen (Alkyd 8 – 9) zu erlauben. Die Blends sollten dazu dienen, ein passendes Mischungsverhältnis als Kompromiss zwischen höchstmöglicher Endhärte und geringstmöglicher Vergilbung zu finden. Zur Ermittlung der Hell- und Dunkelvergilbung wurden mit den neu hergestellten Alkydharzen dieses Mal auch Weißlacke formuliert.

Auch in dieser neuen Versuchsreihe wurden mit den verwendeten Trockenstoffen sehr ähnliche Trockenzeiten gefunden, siehe Abb. 2.

Es genügte ein Anreichern mit linolensäurereicher Fettsäure im Verhältnis 1:3, um eine gute Härteentwicklung auch mit cobaltfreien Trocknern zu erzielen (Abb. 3).

Eine Mischung von Linolsäurereicher Fettsäure mit einer konjugierten Fettsäure brachte keine Vorteile hinsichtlich Trocknung und Härte.

Die Dunkelvergilbung wurde zehn Wochen nach Applikation der Lacke ermittelt, siehe Abb. 4. Hier zeigten die mit dem eisenbasierten Trockner sikkativierten Lacke die geringste Vergilbungstendenz. Selbst bei Verwendung der reinen, hoch ungesättigten Fettsäure ergab sich ein Δb -Wert von nur 1,72 gegenüber 1,96 mit Cobalt- und 2,38 mit Mangantrockner.

Fazit

Der Ersatz einer so wichtigen Lackkomponente wie die des Cobalt-trockners in Alkydlacken führt zwangsläufig zu einem veränderten Eigenschaftsprofil. Es konnte gezeigt werden, dass durch Auswahl und Kombination geeigneter Fettsäuren neue Alkydharze formuliert werden können, bei denen der Austausch von Cobalt keine Einbußen in der Lackqualität mit sich bringt:

Cobaltfreie Trockner erzielten gleich gute oder bessere Trockenzeiten. Cobaltfreie Trockner ergaben bei Auswahl geeigneter Fettsäuren eine ähnlich gute Härteentwicklung wie mit Cobalt.

Bei Verwendung des eisenbasierten Trockners zeigte sich zusätzlich eine wesentlich geringere Vergilbung als mit Cobalt- und Mangantrocknern.

Dank

Die Autoren bedanken sich bei Ralf Kotthoff für die Herstellung der Alkydharze, bei Gaby Kiepe für die Präparation der Prüflacke und die lacktechnischen Untersuchungen sowie bei Stefan Bomballa für wertvolle Anregungen und Diskussionsbeiträge.

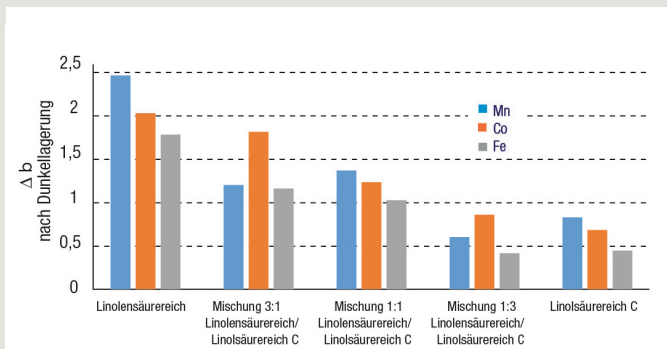


Abb. 4 // Vergilbung der Weißlacke nach zehn Wochen Dunkellagerung

Tab. 1 // Im Rahmen der Arbeit hergestellte Alkydharze mit Angabe der Fettsäurezusammensetzung

Alkyd Nr.	Fettsäuren	Viskosität bei 23 °C/mPas
1	Sonnenblumenfettsäure	3460
2	Sojafettsäure	2850
3	Baumwollsaatfettsäure	4100
4	Tallölfettsäure	4900
5	Linolensäurereiche Zusammensetzung A	3600
6	Tallöl-Alternative	3500
7	Linolensäurereiche Zusammensetzung B	3900
8	Linolensäurereiche Zusammensetzung C	3780
9	Linolensäurereiche Zusammensetzung	4340
10	Linolensäurereich/Linolensäurereich C (Mischung 3:1)	3050
11	Linolensäurereich/Linolensäurereich C (Mischung 1:1)	4300
12	Linolensäurereich/Linolensäurereich C (Mischung 1:3)	2980

Tab. 2 // Sikkativierung

	Sikkativierung 1	Sikkativierung 2	Sikkativierung 3
Primär-trockner	0,20 % Co 10	0,10 % Beschl. Mn 7	0,25 % Fe Komplex 900 ppm Fe
Sekundär-trockner	0,5 % Ca 5	0,5 % Ca 5	0,5 % Ca 5
Sekundär-trockner	1 % Zr 12	1 % Zr 12	1 % Zr 12

Tab. 3 // Formulierung Weißpaste

Komponente	Menge [%]
Methoxypropylacetat	29
Borchi Gen 0755	5
Aerosil R 972	1
Kronos 2360	65
Summe	100

Tab. 4 // Zusammensetzung Weißlack

Komponente	Menge [%]
Alkyd Lieferform	66,7
Weißpaste	33,3
Summe	100

DR. MATTHIAS KONRAD

studierte Chemie in Bayreuth und promovierte in Hamburg. Nach Zwischenstationen in der Membranforschung und bei einem medizintechnischen Unternehmen in Wiesbaden leitet er seit dem Jahr 2009 die Alkyd-Entwicklung bei Synthopol.

DR. FRANJO GOL

studierte nach einer Ausbildung zum Chemielaboranten bei Bayer Chemie an der Universität Gesamthochschule Wuppertal, wo er auch promovierte. Er

war einige Jahre bei Herberts (Axalta) in Wuppertal und bei Abshagen in Hamburg beschäftigt. Seit dem Jahr 1998 ist er bei OMG Borchers im technischen Kundendienst tätig.

**DR. JÖRG HORAKH**

erlangte seinen Abschluss im Bereich Festkörperchemie an der Universität Stuttgart. Er arbeitete an der Entwicklung von

dekorativen Farben und Lacken für Akzo Nobel und anschließend für Rütgers Organics. Seit dem Jahr 2013 ist er als Technical Service Manager für OMG Borchers tätig.

**DR. MATTHIAS KONRAD**

Synthopol Chemie
Deutschland

Gefahrenabwehr

INTERVIEW // NOCH SIND NICHT ALLE COBALTSALZE ALS „KARZINOGEN“ EINGESTUFT. ABER DAS SCHEINT NUR EINE FRAGE DER ZEIT ZU SEIN

Was bedeutet die drohende Kennzeichnung Co-haltiger Alkydlacke konkret?

Schon vor der Einführung von REACH waren mehrere Cobaltsalze auf Basis einer Studie zu Cobaltsulfat als karzinogen eingestuft. Danach wurde eine weitere Studie zu Cobaltmetallpulver durchgeführt, die dazu geführt hat, dass es ebenfalls als karzinogen eingestuft wurde. Als Konsequenz werden andere Cobaltsalze, einschließlich derjenigen, die in Alkydfarben eingesetzt werden, von der Industrie im Cobalt REACH Consortium eingehend betrachtet.

Das RIVM- das Nationale Niederländische Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt – hat angekündigt Ende 2015 eine harmonisierte Einstufung für einige Cobaltsalze als krebserzeugend Cat. 1B einzureichen. Es ist so gut wie sicher, dass Cobalttrockenstoffe einbezogen werden.

Welche gesundheitliche Gefährdung geht Ihrer Meinung vom Cobalt in Alkydlacken überhaupt aus?

Cobalttrockenstoffe werden schon seit vielen Jahren ohne erkennbare Probleme verwendet. Wir gehen davon aus, dass wenn sie richtig eingesetzt werden keine Gefahr für die menschliche Gesundheit besteht. Was aber maßgebend ist, sind die EU Richtlinien und diese sind sehr klar für den Gebrauch und die Kennzeichnung von karzinogen eingestuftem Stoffen. Wenn es eine weniger gesundheitsgefährdende Alternative zu Cobalttrocknern gibt, ist es sinnvoll diese auch einzusetzen.

Treibt man den Teufel Co nicht mit dem Belzebub Mn aus?

Wenn wir uns von einem gesundheitsgefährdenden Material trennen, müssen wir verstehen, ob der Ersatzstoff wirklich weniger gefährdend ist, oder ob er einfach noch nicht im selben Umfang geprüft wurde und deshalb Lücken in seiner Einstufung bestehen. Mangan wurde noch nicht so umfangreich wie Cobalt geprüft, und die traditionellen Mangan-trockner zeigen Nachteile in der Anwendung. Die Gefährdungen durch Eisen wurden gründlich untersucht. Außerdem hat der Eisenkomplex im Vergleich zu den Cobalt- und Manganalternativen den Vorteil, bei deutlich niedrigeren Einsatzmengen wirksam zu sein.

// Kontakt: Joerg.horakh@omgi.com
Das Interview führte Sonja Specks,

FARBEUNDLACK // LIVE

Mehr Informationen und Daten zum Fokusthema **Holzlacke erhalten Sie beim kostenfreien Live-Vortrag von Dr. Jörg Horakh, OMG Borchers zu dem auch Dr. Matthias Konrad, Synthopol Chemie Deutschland zugeschaltet sein wird, am 10. Juni 2015 um 11 Uhr bei FARBEUNDLACK // LIVE unter**

www.farbeundlack.de/live

Wir freuen uns auf Sie!

