Ein gutes Team gegen Verfärbungen

Quelle: © Freer – stock.adobe.com

HOLZLACKE // IN HOLZ VORKOMMENDE TANNINE SIND DIE HAUPTURSACHE FÜR VERFÄRBUNGEN BEI WEISSEN ODER NUANCIERTEN OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGEN AUF WASSERBASIS. EINE KOMBINATION VERSCHIEDENER TECHNOLOGIEN IN FORM EINES FUNKTIONELLEN FÜLLSTOFFS VERHINDERT SOLCHE VERFÄRBUNGEN SEHR EFFEKTIV.

Dr. Maria Parry und Klaus Freund, Gebrüder Dorfner

Für den Menschen ist Holz seit Jahrtausenden ein Stoff von unschätzbarem Wert. Mit seinem natürlichen Vorkommen in nahezu jeder geografischen Zone ist es ein erneuerbarer, nachhaltiger und sofort verwendbarer Rohstoff. Holz hat von allen natürlichen Materialien die ausgeglichensten Eigenschaften. Es bietet eine hohe Druckfestigkeit bei bleibender Elastizität, ein günstiges Gewichts-/Festigkeitsverhältnis sowie hohe Ästhetik und es lässt sich sowohl leicht verarbeiten als auch wiederverwerten.

Holz wird daher nicht nur zur Herstellung von Möbeln, Papier und Musikinstrumenten verwendet, sondern eignet sich auch ideal für Bauzwecke. Auf Inseln, die heute keinen Baumbestand mehr aufweisen, wurden die Wälder in vergangenen Zeiten oft zu Bauzwecken abgeholzt. [1]

Die physikalischen Eigenschaften und die Ästhetik des Holzes lassen sich durch Lacke und Oberflächenbehandlungen sowie die richtige Verarbeitung schützen und erhalten. Von Beschichtungen wird erwartet, dass im Nachgang keine durch farbintensive Holzinhaltsstoffe verursachte Verfärbungen auftreten. Vor allem bei wasserbasierten, opaken Lacken ist das jedoch nur schwer zu unterbinden.

Unschöne Verfärbungen

Zum besseren Verständnis dieses Verfärbungsphänomens und zur Erklärung der Zusammenhänge muss zunächst die Beschaffenheit von Holz betrachtet werden. Unterschiedliche Hölzer weisen meist nur geringfügige Unterschiede in der chemischen Struktur der drei Zellwandkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin auf. Farbintensive, extrahierbare, in aller Regel wasserlösliche Holzinhaltsstoffe und vorhandene Stoffwechselprodukte können sich chemisch aber deutlich unterscheiden.

In gemäßigten Breiten beträgt die Konzentration von extrahierbaren Stoffen im Holz gewöhnlich nicht mehr als 5 bis 10 %. Bei Tropenhölzern kann der Anteil bis zu 20 % erreichen. [2] Selbst wenn diese Konzentration im Vergleich zu der von Zellwandpolymeren gering ist, reicht sie aus, um jede Holzart chemisch identifizieren zu können. Die Menge und die Zusammensetzung des extrahierbaren Anteils hängt stark von Faktoren, wie Holzart, Lebensraum (Waldart, Klima etc.), Jahreszeit und Alter der Bäume ab. Ferner weisen extrahierbare Inhaltsstoffe Eigenschaften auf, die für ihre Funktion im Holz charakteristisch sind. Zum Beispiel tragen sie vornehmlich zur Farbe, zum Geruch und zur natürlichen Haltbarkeit des Holzes bei. [3]

Zu den extrahierbaren Inhaltsstoffen gehören die Tannine, phenolische Verbindungen mit einem hohen Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 3000 Dalton und darüber. Chemisch betrachtet handelt es sich dabei um wasserlösliche Glukoseester der Gallussäure oder Ellagsäure. Tannine kommen in Pflanzen und Holz von Natur aus vor, besonders in Rinde, Kernholz, Wurzeln, Astansätzen sowie im Wundgewebe von Hölzern, wie Eiche, Redwood, Zeder, australischer Roteiche, Meranti, Mahagoni und Merbau. Sie werden mit dem Abwehrmechanismus der Pflanzen gegen pflanzenfressende Säugetiere und Insekten in Zusammenhang gebracht. [4]

Die meisten Tannine sind wasserlösliche Holzinhaltsstoffe, was für weiße oder nuancierte Lacke auf Wasserbasis problematisch sein kann. Beim Auftragen von wasserbasierten Lacken auf ein Holzsubstrat werden die Tannine durch das Wasser angelöst. Wenn die Feuchtigkeit während des Trocknungsprozesses entweicht, migrieren die angelösten Tannine sowie andere wasserlösliche Holzinhaltsstoffe in die Lackschicht, wo sie permanente Verfärbungen verursachen.

Ein weiterer Lackierschritt kann die Verfärbung vermindern, aber in der Regel nicht dauerhaft verhindern. Zu einer verzögerten Tannin-Migration kann es kommen, wenn getrocknete und lackierte Holzsubstrate

Tab. 1 // Formulierungsbeispiele.

Pos.	Rohmaterial	TF1	TF2	TF3	TF4	TF5
1	Wasser	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
Unter Rühren Zugabe der Pos. 2 – 8						
2	PUR-Verdickungsmittel	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
3	Netzmittel	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
4	Antischaummittel	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
5	TiO2	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
6	Calciumcarbonat	15			15	
7	Kaolin		15			15
8	“Dorvalit WSP”			15		
15 Minuten lang dispersieren						
Unter Rühren Zugabe der Pos. 9 – 14						
9	Konservierungsmittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
10	Antischaummittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
11	2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
12	HASE-Verdickungsmittel	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
13	Acrylatdispersion	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
14	Vergleichstechnologie				2	2
10 Minuten lang rühren						
Summe		100	100	100	102	102

Ergebnisse auf einen Blick

- Bei der Beschichtung von Holz mit wasserbasierenden Lacken können verfärbende, extrahierbare Holzinhaltsstoffe zu einem vorzeitigen Versagen von Beschichtungen führen.
- Um eine unerwünschte Verfärbung der Holzbeschichtung zu verhindern, müssen diese Inhaltsstoffe an der Migration gehindert werden.
- Der neue funktionale Füllstoff bietet eine Kombination aus Sperr- und Isolierfunktionalität, welche die Leistungen einer Kombination aus konventionellen Füllstoffen und Additiven übertrifft.
- Das Produkt ist kennzeichnungsfrei, gut zu handhaben und gut lagerfähig.

→

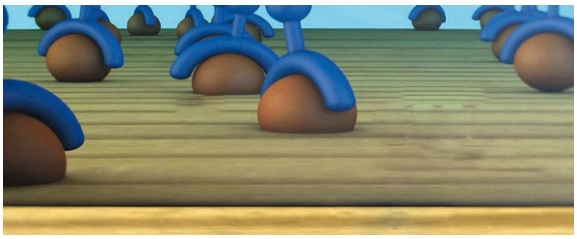

Abb. 1 // Schlüssel-Schloss-Mechanismus des funktionalisierten Füllstoffs: Tannine werden spezifisch gebunden.

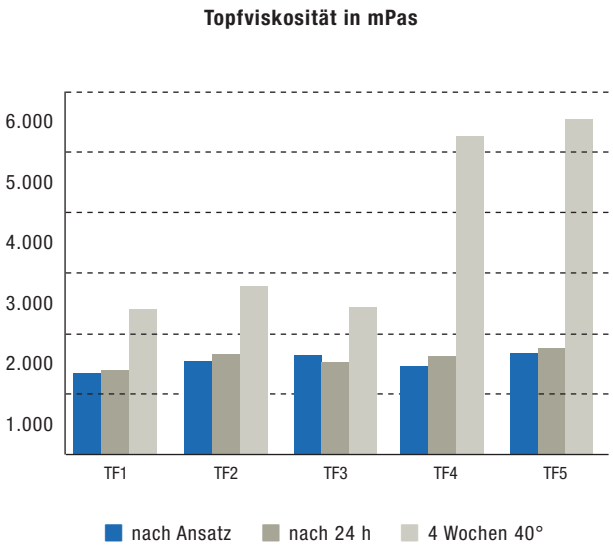

Abb. 2 // Lagerbeständigkeit: Vergleich der Viskosität im Gebinde (Formulierungen siehe *Tab. 1*) nach der Herstellung, nach 24 Stunden und nach 4 Wochen bei 40 °C.

der Feuchtigkeit ausgesetzt werden, zum Beispiel durch Taubildung, Regen, Waschwasser oder Kondenswasser. Die in das Beschichtungssystem eindringende Feuchtigkeit löst die verkapselten Tannine an, so dass sie aus dem Holz in den Lackfilm übertragen werden und dort unansehnliche Flecken verursachen. Aber es ist nicht nur die Löslichkeit der Tannine, die für die Verfärbung und Verfleckung von Holz verantwortlich ist. Andere Aspekte, wie Zeit, Druck, Temperatur sowie Feuchtigkeit und weitere Umweltfaktoren, spielen ebenfalls eine Rolle. Bei Weichhölzern, also leichteren Hölzern, wie Kiefer, Lärche und Douglastanne, konzentrieren sich die Inhaltsstoffe aus dem Holz gewöhnlich im Astlochbereich. Diese Hölzer besitzen auch eine größere Anzahl an Harztaschen, die vor dem Lackieren entfernt werden müssen. Bei hochporösen Hölzern und bei den meisten Hart- und Tropenhölzern – insbesondere Eiche, Merbau und Framiré – sind die verfärbenden Inhaltsstoffe in der Regel höher konzentriert, aber statistisch besser im Holz verteilt. Dies ist allerdings nur eine Verallgemeinerung. Häufig gibt es Ausnahmen, wie beispielsweise bei Western Red Cedar, einem Weichholz, das zu rötlichen Verfärbungen neigt.
Das Auftreten von Verfärbungen auf weißen Oberflächen stellt in jedem Fall ein größeres wirtschaftliches Problem dar.

Konventionelle Maßnahmen

Zur Bewältigung der beschriebenen Herausforderungen müssen wasserbasierte Lacke so ausgerüstet werden, dass sie die verfärbenden Inhaltsstoffe daran hindern, in die oberen Lackschichten zu migrieren. Dieses Ziel kann mit unterschiedlichen Technologien erreicht werden:

- Zinkderivate: Häufig werden Zinkoxid oder Zinkphosphate zur Isolierung von extrahierbaren Holzbestandteilen verwendet. Diese Gemische werden aber als wassergefährdend eingestuft. Für Produkte mit einem Gehalt von mehr als 1 % gilt daher eine Kennzeichnungspflicht. Sie sind häufig mit anderen Lackbestandteilen inkompatibel, was zu einer höheren Viskosität und kürzeren Lagerbeständigkeit führen kann.
- Additive: Flüssige Additive auf der Basis von Zirkon-/Aluminiumkompositen reagieren mit den migrierenden Holzinhaltsstoffen unter Bildung komplexer Verbindungen. Bei einer Formulierung mit diesen Additiven kann es jedoch zur Unverträglichkeit mit anderen Inhaltsstoffen der Beschichtung und zu einem Anstieg der Viskosität bei der Lagerung kommen.
- Kationische Bindemittel: Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sind kationische Bindemittel sehr wirksam als Migrationssperre. Nachteilig wirkt sich aus, dass bei Verwendung dieser Technologie eine separate Produktionslinie notwendig ist. Bei Kontakt mit anionischen Systemen treten irreversible Unverträglichkeiten auf; der Lack ist nicht mehr verwendbar. Die Auswahl von Rohstoffen für die Formulierung ist eingeschränkt.
- Füllstoffe: Plättchenförmige Füllstoffe eignen sich besonders gut dazu, Verfärbungen zu unterdrücken oder zu verlangsamen. Die Füllstoffe verlängern die Migrationswege für die extrahierten Holzbestandteile, sie wirken wie eine Barriere. Dieser Effekt lässt sich noch verstärken, indem die Füllstoffmaterialien mit geeigneten Füllstoffkombinationen unterschiedlicher Körnigkeit und Form so dicht wie möglich gepackt werden. Es handelt sich hier allerdings nur um einen temporären Schutz. Andere Lackeigenschaften und Applikationseigenschaften dürfen nicht negativ beeinflusst werden.

Zwei Mechanismen, ein Produkt

Wenn unterschiedliche Wirkmechanismen in einem Produkt kombiniert werden, lässt sich die Komplexität der Formulierung reduzieren und es können zusätzlich Synergien genutzt werden.
Ein neuer Lösungsansatz kombiniert die Barrierefunktion und die dis-

pergierenden Eigenschaften eines plättchenförmigen Füllstoffs mit einer wirksamen, permanenten Adsorptionsschicht um den Füller, die extrahierbare Holzinhaltsstoffe bindet. Die Füllstoffpartikel liegen gut benetzt und sehr gleichmäßig verteilt vor und sind fest in die Lackschicht eingebunden. An die Oberfläche der Füllstoffpartikel geknüpfte funktionelle Moleküle, die Tannine spezifisch binden, sind auf diese Weise ebenso gleichmäßig verteilt und fest in der Lackschicht verankert. Das Adsorbens kann daher nicht migrieren. Die Barrierefunktion des plättchenförmigen Füllstoffs verlangsamt nun die Migration von Holzinhaltsstoffen, während die Adsorbtionsschicht die für Verfärbungen verantwortlichen Substanzen mit einem Schlüssel-Schloss-Mechanismus bindet (*Abb. 1*).

Die Tests

Nun galt es, einen Füllstoff zu finden, der sich als Träger für das Adsorbens eignet, sowie passende Methoden zur Erzeugung der adsorbierenden Schicht um die Füllstoffpartikel.
Umfangreiche Screenings führten zu einem funktionalisierten Füllstoff auf Basis eines modifizierten Kaolins. Dieses funktionalisierte Kaolin, als „Dorvalit WSP“ bezeichnet, wurde nun weiteren Tests hinsichtlich folgender Kriterien unterzogen:

- Einarbeitung in wasserbasierte Beschichtungssysteme
- Auswirkung auf die Lagerbeständigkeit des Beschichtungsmaterials
- Sperreigenschaften gegenüber den Holzinhaltsstoffen

Die Einarbeitungseigenschaften wurden bewertet, indem das funktionalisierte Kaolin einer wasserbasierten Holzgrundierung zugesetzt wurde (Formulierung TF3, *Tab. 1*). Um einen Vergleich zu erhalten, wurde die gleiche Grundierung mit einem konventionellen Calciumcarbonat (TF1, *Tab. 1*) bzw. mit einem unbehandelten Kaolin (TF2, *Tab. 1)* erstellt. Die Lacke wurden wie in Tabelle 1 beschrieben angesetzt. Die Formulierungen wurden danach auf eventuelle Agglomerate oder andere negative Veränderungen überprüft. Alle Formulierungen zeigten sich einwandfrei. Auch nach Zugabe der restlichen Bestandteile waren keine unerwünschten Begleiterscheinungen zu beobachten.
Zusätzlich wurden zwei Formulierungen mit den unbehandelten Füllstoffmaterialien erstellt (TF4 und TF5, *Tab. 1*). Den Formulierungen wurden 2 % eines gebräuchlichen (herkömmlichen) Additivs,das Verfärbungen der Lackschicht durch migrierende Holzinhaltsstoffe verhindern soll, zugesetzt. Hierbei handelt es sich um eine metallorganische Verbindung.

Lagerbeständigkeit

Die Lagerbeständigkeit der so formulierten Lacke wurde getestet, indem ihre Viskosität unmittelbar nach der Herstellung, nach 24 Stunden und nach 4 Wochen bei 40 °C gemessen wurde (*Abb. 2*). Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Brookfield R/S und eine C-50 Platte bei 10 U/min verwendet.
Erwartungsgemäß steigt die Viskosität in den bei 40 °C gelagerten Ansätzen etwas an. Die Viskositätsveränderungen für die Formulierungen TF1, TF2 und TF3 lagen in etwa auf dem gleichen Niveau. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Verwendung des nachbehandelten Füllstoffmaterials kein negativer Effekt in Bezug auf die Lagerstabilität eintritt. Die Viskositätswerte für die Formulierungen TF4 und TF5, die das herkömmliche Additiv zur Verhinderung von Verfärbungen in der Lackschicht enthielten, nahmen um mehr als das Zweifache zu. Tests mit weiteren Bindemitteln und dem herkömmlichen Additiv ergaben ebenfalls ein schlechteres Ergebnis als mit dem funktionalisierten Füllstoff.

Sperrwirkung

Die Lackformulierungen wurden dann auf Holzsubstrate aufgetragen und geprüft, wie gut sie gegen Verfärbungen wirken. Als Holzsub-

FARBEUNDLACK // LIVE

Kostenfrei einloggen

Korrosionsschutzlacke

WWW.FARBEUNDLACK.DE/LIVE

13. Februar 2019 // 11.00 Uhr

Der Webcast zum Heft

✓ Profitieren Sie von detaillierten Zusatzinformationen zu dem aktuellen Leitartikel in Ihrer FARBE UND LACK.

✓ Jeden Monat neu, referiert und vertieft der Autor das Fokusthema der aktuellen Ausgabe. Live.

Einfach registrieren, zuhören und sich austauschen.

Ihr nächster Termin:
Automobillacke
13. März 2019 // 11.00 Uhr

Ihr Kontakt:
Vincentz Network // Moritz Schürmeyer
Plathnerstr. 4c // 30175 Hannover
Tel: +49 511 9910-278
moritz.schuermeyer@vincentz.net

VINCENTZ

Abb. 3 // Getestete Holzarten: Kiefer, Lärche, Merbau (von links nach rechts).

Abb. 4 // Standardformulierung auf einem grundierten Merbau-Holzmuster. Nassschichtdicke Decklack 200µm. Formulierungen: TF1: mit Calciumcarbonat, TF4: mit Calciumcarbonat plus herkömmlichem Additiv, TF3: mit funktionalisiertem Füllstoff.

Isoliergrundierung Markenprodukt X | Isoliergrundierung X plus 10 % Kaolin | Isoliergrundierung X plus 10 % „Dorvalit wsp“

Abb. 5 // Isoliergrund auf Merbau (Nassschichtdicke jeweils 120µm). Links: Isoliergrundierung Markenprodukt X, Mitte: Isoliergrundierung X plus 10 % Kaolin, rechts: Isoliergrundierung X plus 10 % „DORVALIT WSP“.

strate dienten Merbau, Lärche und Kiefer (*Abb. 3*). Um den besten Vergleich zu erhalten, wurden die verschiedenen Lacke nebeneinander auf einem einzigen Holzstück aufgetragen. Nachdem die Proben eine Woche lang bei 23 °C und einer relativen Feuchte von 50 % getrocknet waren, wurden sie in einem Testgerät 150 Stunden lang einer beschleunigten Bewitterung ausgesetzt. Der neue funktionalisierte Füllstoff zeigte eine hohe Absperrwirkung gegenüber Verfärbungen und schnitt im Vergleich zu anderen getesteten Additiven sehr gut ab. (*Abb. 4*). Hierbei wurden unterschiedliche metallorganische Verbindungen untersucht.

In einer weiteren Testreihe wurden mit kommerziell erhältlichen Sperrgrundierungen und Multiprimern aus dem DIY und Profibereich durchgeführt. Hier wurde der neue, funktionalisierte Füllstoff den Handelsprodukten nachträglich mit Hilfe eines Dissolvers beigemischt. Um eine Verfälschung der Prüfergebnisse durch die veränderte PVK in den geprüften Lacken zu vermeiden wurde jeweils ein Ansatz mit dem als Trägermaterial verwendeten Kaolin mitgeprüft.

Die Lacke wurden jeweils in Lieferform, sowie durch Zusatz des Trägermaterials und des funktionalisierten Füllstoffs auf Merbau-Holzsubstraten, getestet (*Abb. 5*). In fast allen Fällen konnte die isolierende Wirkung der getesteten Handelsprodukte auf dem verwendeten Substrat (Merbau) durch die Zugabe des funktionalen Füllstoffs deutlich verbessert werden.

Lösungsmittelbasierten Lacken ebenbürtig

Die Verfärbung durch extrahierbare Holzinhaltsstoffe, vornehmlich von weißen und nuancierten Lacken, ist insbesondere in wasserbasierten Lacksystemen ein großes wirtschaftliches Problem. Auf Basis der neuartigen, zum Patent angemeldeten Technologie steht nun ein kennzeichnungsfreies Produkt zur Verfügung, das wasserbasierte Formulierungen in Bezug auf die isolierende Wirkung in den Leistungsbereich von lösemittel-basierenden Systemen vordringen lässt.

Literatur

[1] Zwerger, Klaus, Das Holz und seine Verbindungen: Traditionelle Bautechniken in Europa, Japan und China, Birkhäuser, 1997.

[2] N. Miita, Y. Yonezawa, and T. Kondo (eds.), Wood Chemistry (in Japanese), Kyoritsu Shuppan, 1968.

[3] Hon, David N.-S. und Shiraishi. Nubuo, Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded, Dekker, 2001, S.213.

[4] Plants and secondary metabolites (Tannins): A Review, 2011.

KLAUS FREUND
machte zunächst eine Ausbildung zum Chemielaboranten mit anschließender Weiterbildung zum Chemotechniker bei der Bayer AG in Leverkusen. 1989 erfolgte der Einstieg in den Farben und Lack Bereich bei der BASF Coatings in Köln und Münster im Bereich strahlenhärtbarer Lacksysteme. Im Jahr 2000 erfolgte der Übertritt zur AkzoNobel in den Bereich Dispersionssysteme. Mit einer 3jährigen Unterbrechung ist er seit 2010 F&E Manager für den Bereich Farben und Lacke bei der Gebrüder Dorfner GmbH.

DR. MARIA PARRY
studierte angewandte Chemie an der Georg-Simon-Ohm Fachhochschule in Nürnberg. Die Diplomarbeit "Isolation of peloruside A and mycalamide A from the New Zealand marine sponge mycale hentscheli" schrieb sie an der Victoria University in Wellington New Zealand. Dort promovierte sie auch 2009 im Bereich der Nanotechnologie "Nanogold and nanosilver hybrid polymer materials" und war in Neuseeland bis 2013 in der industriellen Forschung beschäftigt. Von 2013 – 2015 befand sie sich in Elternzeit. Seit 2015 ist sie Ingenieurin in Anwendungstechnik und F&E im Bereich Farbe und Lacke bei der Gebrüder Dorfner.

Mehr zum Thema!

DR. MARIA PARRY
Gebrüder Dorfner

Kennzeichnungsfrei

INTERVIEW // DER FUNKTIONELLE FÜLLSTOFF IST AUF VIELEN HOLZARTEN EINSETZBAR UND MUSS NICHT GEKENZEICHNET WERDEN.

Können Sie etwas genauer erklären, welche Art Adsorptionsschicht Sie für Ihre Füllstoffe verwenden?
Die Adsorptionsschicht wurde auf Grundlage von vier Kriterien ausgewählt: sehr gute Adhäsion auf dem als Träger gewählten Füllstoff, isolierende Eigenschaften vornehmlich in Bezug auf Tannine sowie die Verwendbarkeit in wasserbasierten Systemen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Kennzeichnungsfreiheit von „Dorvalit WSP". Der Träger unterstützt die Wirkung durch seine Barrierewirkung und verhindert die Migration des Funktionsstoffes an die Grenzfläche.

Können Sie etwas zu der isolierenden Wirkung auf anderen Holzsubstraten als Merbau sagen?
Wegen des hohen Anteils an extrahierbaren Inhaltsstoffen wurde Merbau als – sagen wir einmal – „Leistungsindikator" ausgewählt. Neben Merbau haben wir auch andere Hölzer, wie Eiche, Kiefer und Lärche, in die Prüfungen einbezogen. Auch hier hat unser Produkt im Vergleich zu anderen Technologien gut abgeschnitten.
Tannine haben eine Gemeinsamkeit: Um die vielfältigen Funktionen im Holz erfüllen zu können muss der Organismus seine Abwehr- oder Reparaturstoffe an den Ort des Bedarfs transportieren können. Das setzt in den meisten Fällen eine Löslichkeit in Wasser voraus.
Menge und Löslichkeit der Inhaltsstoffe variieren je nach Holzart. Die für ein gutes Ergebnis erforderliche Menge ist also neben der Holzart auch maßgeblich von der Formulierung der Beschichtung abhängig.

Abb. 4 zeigt nur den Vergleich der WSP-Technologie mit den Calciumcarbonat-Proben. Wie war die Leistung im Vergleich zu Proben, bei denen Kaolin-Füllstoffe verwendet wurden?
In einer umfangreichen Testserie haben wir die isolierende Wirkung, also die „Basisleistung", vieler mineralischer Füllstoffe untersucht.
Die isolierende Wirkung aller getesteten Minerale war ungenügend und nur wegen der schon erwähnten Barrierewirkung von plättchenförmigen Füllstoffen zu differenzieren. $CaCO_3$ ist hier lediglich als Beispiel zu sehen. Als Trägermaterial wurde das am Besten geeignete Kaolin ausgewählt.

// Kontakt: klaus-juergen.freund@dorfner.com
Das Interview führte Jan Gesthuizen.