

Additive – Training für die Farbe



PIGMENTFARBEN // IM BEREICH DER DEKORATIVEN BESCHICHTUNGEN WERDEN MODERNE UND FLEXIBLE LÖSUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON BAUTENFARBEN IN VERSCHIEDENEN FARBEN BENÖTIGT. IM FALL VON WÄSSRIGEN ANWENDUNGEN WERDEN PIGMENTKONZENTRATE EINGESETZT, DIE MIT UNTERSCHIEDLICHEN BINDEMITELTECHNOLOGIEN KOMBINIERBAR SEIN MÜSSEN. AUS DIESEM GRUND MUSS EINE UMFASSENDE VERTRÄGLICHKEIT MIT DER BASISFARBE GESCHAFFEN WERDEN. AUCH DIE ANFORDERUNGEN AN LAGERBESTÄNDIGKEIT, FARBSTÄRKE UND KOSTENEFFIZIENZ SIND HOCH.

Markus Vogel, Frank Kleinsteiberg und Nina Hoppe, Evonik

Die verwendete Additivtechnologie muss den genannten Anforderungen unmittelbar gerecht werden. Das Additiv muss eine hervorragende Viskositätssenkung bewirken, damit der höchstmögliche Pigmentgehalt und die wirtschaftlichste Dispergierung erzielt werden können. Es muss die Pigmente über einen längeren Zeitraum stabilisieren, ohne dass die Viskosität sich ändert, und die maximale Farbstärke erzielen, damit die Pigmente möglichst effizient eingesetzt werden können. Auch in der Basisfarbe müssen die verwendeten Additive eine optimale Pastenaufnahme garantieren. In diesem Artikel werden verschiedene Strukturen von Netz- und Dispergieradditiven erläutert, die in wässrigen, bindemittelfreien Pigmentkonzentraten, in der Direktanreibung für Eisenoxide und in der weißen Basis zum Einsatz kommen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Stabilität und der Benetzung von Pigmenten – diese wirken sich auf die Viskositätssenkung aus –, der Lagerbeständigkeit der Pigmentkonzentrate und den koloristischen Eigenschaften. Das Benetzungsverhalten und die Dispergiereffizienz wurden anhand des Zeta-Potenzials beschrieben.

Pigmentdispergierprozess

Im ersten Schritt des Dispergierprozesses muss die Oberfläche der Pigmente mit einer Flüssigkeit benetzt werden. Dies bedeutet, dass die Luft auf der Oberfläche und in den Poren des Pigmentteilchens durch das flüssige Medium ersetzt werden muss. Nach der Young Gleichung ($\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lx} \cos \Theta$) ist dies nur möglich, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit niedriger als die Oberflächenenergie des Pigments ist. Während des Benetzungsvorgangs adsorbiert das enthaltene Additiv auf der Pigmentoberfläche und erzeugt eine neue Grenzfläche.

Die Wechselwirkung und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Pigmentpartikel untereinander, die durch Van-der-Waals-Kräfte generiert werden, sinken und die Viskosität wird verringert. Die Viskositätsverringern während der Pigmentvermahlung ist das erste Anzeichen dafür, dass die Pigmente erfolgreich benetzt wurden. [1]

Ziel des Dispergierprozesses ist es, sehr kleine Partikel mit einer großen Oberfläche zu erzielen, was eine höhere Farbstärke und eine gute Deckkraft zur Folge hat. Beim Vermahlen werden die Pigmentagglomerate mechanisch aufgebrochen – idealerweise in primäre Pigmentpartikel. Die auf diese Weise neu entstandenen Oberflächen müssen ebenfalls vom Additiv benetzt werden.

Die Deckkraft der Pigmentpartikel, die anhand der Lichtstreuung bestimmt wird, hängt von der Partikelgröße ab. Bei anorganischen Pigmenten ist die Lichtstreuung am größten, wenn die Partikel halb so groß sind wie die Wellenlänge der Farbe des jeweiligen Farbpigments ($\lambda/2$) (Abb. 1).

Der dritte Schritt der Dispergierung ist die Stabilisierung. Damit die Pigmente erfolgreich stabilisiert werden können, muss das Netz- und Dispergieradditiv zunächst auf der Oberfläche des Pigments adsorbieren.

Dazu benötigt das Additiv Ankergruppen mit einer hohen Affinität zur Pigmentoberfläche. Im Fall von Eisenoxidpigmenten sollten die Additive pigmentaffine Gruppen haben, die Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oberfläche des Pigments bilden können oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erzeugen. Im Fall von Eisenoxiden sind Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen am besten geeignet, da diese gut adsorbieren. Zur Stabilisierung der Pigmente sind folgende Mechanismen bekannt (Abb. 2):

- Elektrostatische Stabilisierung
- Sterische Stabilisierung
- Elektrosterische Stabilisierung

Ergebnisse auf einen Blick

- Die neue Additivstruktur ist bei einer Vielzahl von Eisenoxidpigmenten unabhängig von der Form und Struktur der Eisenoxide äußerst leistungsfähig.
- Das neue Additiv kombiniert eine hervorragende Viskositätssenkung und eine sehr gute Langzeitstabilität der Eisenoxidpigmentkonzentrate mit einer außerordentlichen Deckkraft.
- Die neue Additivstruktur sorgt für die optimale Balance zwischen elektrostatischer und sterischer Stabilisierung, was es zu einem äußerst effizienten Additiv macht.
- Durch den zusätzlichen Einsatz im Mahlgut der Weissbasis hilft es, die Komplexität zu reduzieren und leistet einen Beitrag zur kosteneffizienteren Formulierung von dekorativen Beschichtungen.

Tab. 1 // Getestete Formulierungen.

	PY 42	PR 101
Wasser	38,4	32,9
Dispergiermittel	5,5	6,0
Pigment	55,0	60,0
Biozid	0,1	0,1
Entschäumer	1,0	1,0
Additiv fest auf Pigment	10%	10%

Tab. 2 // Partikelgröße und Deckkraft.

Additiv	Partikelgröße MI in nm	ΔE
Neues Additiv	316	18,08
Polyacrylsalz	530	19,65

Der bedeutendste Stabilisierungsmechanismus bei wässrigen Formulierungen ist die elektrostatische Abstoßung. Im Idealfall dissoziiert das Netz- und Dispergieradditiv, das auf der Pigmentoberfläche adsorbiert, in einen anionischen und einen kationischen Teil. Die kationischen Gegenionen bilden eine diffuse mobile Wolke um das Pigmentteilchen, wodurch eine elektrostatische Doppelschicht entsteht. Die elektrostatische Abstoßung stabilisiert die Partikel gegen Flokkulierung.

Elektrostatische Stabilisierung – Zeta-Potenzial

Wie effektiv die elektrostatische Stabilisierung durch die Additive ist, kann anhand des Zeta-Potenzials ζ beschrieben werden. Die erste Adsorptionsschicht mit negativer Ladung entsteht durch das Netz- und Dispergieradditiv. Allerdings wird dabei nicht die gesamte Ladung des Pigmentpartikels kompensiert. Es bildet sich eine zweite diffuse Schicht mit diffuser Ladungsverteilung, die hauptsächlich aus Gegenionen besteht. Beide Schichten bilden die elektrostati-

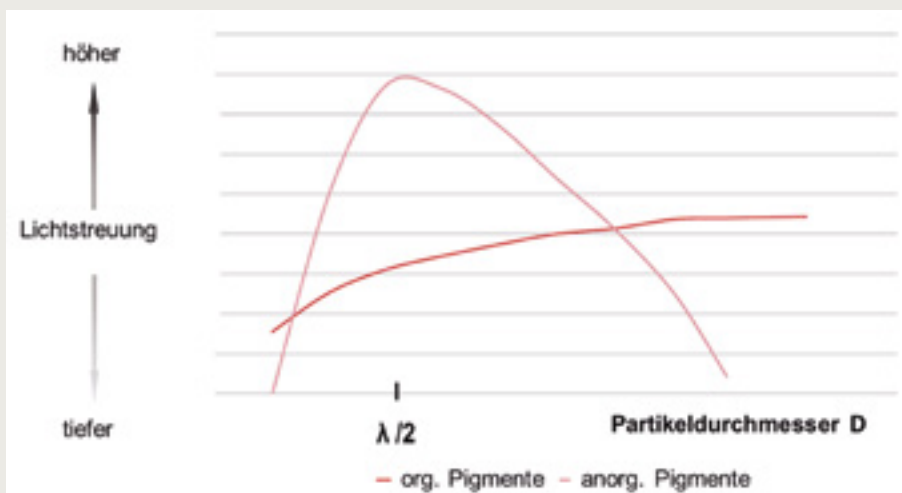


Abb. 1 // Zusammenhang zwischen Lichtstreuung und Partikeldurchmesser.

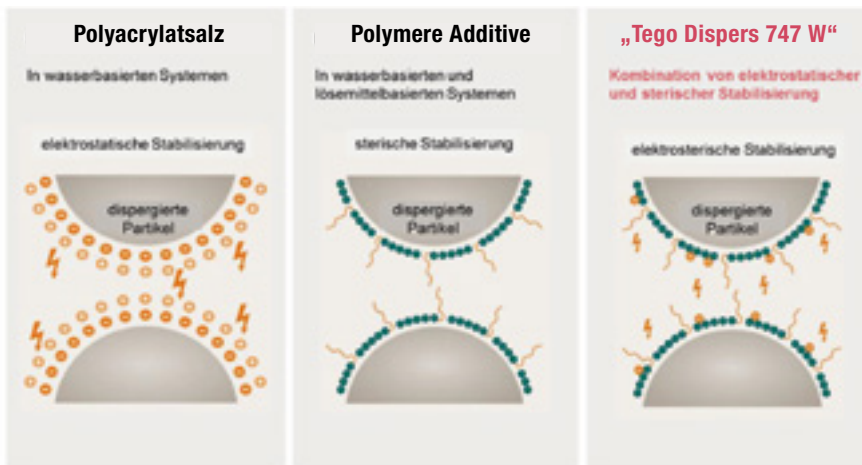


Abb. 2 // Mechanismus zur Pigmentstabilisierung [4].

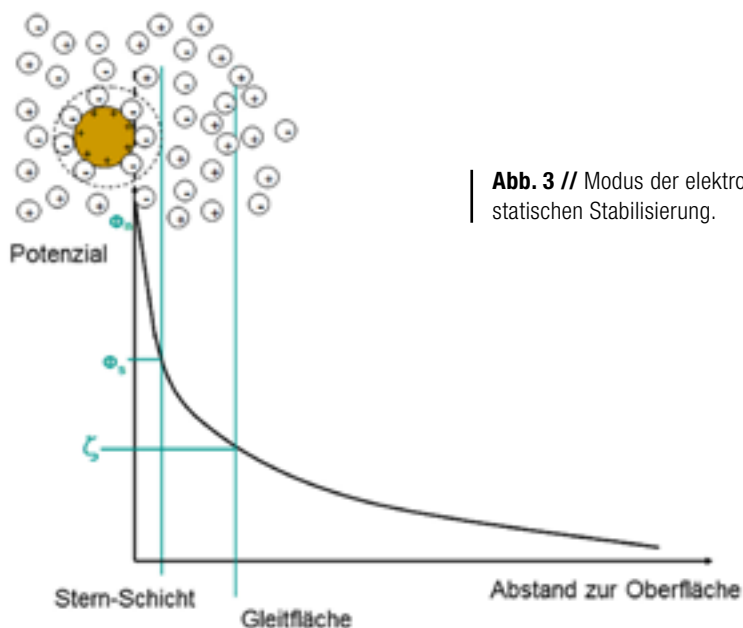


Abb. 3 // Modus der elektrostatischen Stabilisierung.

sche Doppelschicht (Ionenwolke) (Abb. 3). [2] Das Oberflächenpotenzial kann nicht direkt bestimmt werden, weshalb das Zeta-Potenzial gemessen wird. In diesem Fall wird die Migrationsgeschwindigkeit der Partikel in einem elektrischen Feld ausgewertet. Wenn elektrostatisch geladene Partikel sich in einem elektrischen Feld bewegen, nehmen sie einen Teil der Ionenwolke mit. Je weiter die Ionen von der Pigmentoberfläche entfernt sind, desto geringer ist die Interaktion mit der Pigmentoberfläche. [2]

Die locker verbundene diffuse Schicht schert ab. Das Potenzial dieser Schergeraden wird als Zeta-Potenzial bezeichnet. Je höher das Zeta-Potenzial, desto besser die Stabilisierung der Pigmente. Dieses Potenzial kann auch elektroakustisch gemessen werden. Vorteil dieser Methode ist, dass sie auch bei unverdünnten Formulierungen eingesetzt werden kann. Optische Methoden können im Gegensatz dazu nur für sehr verdünnte Systeme verwendet werden. Mithilfe von Titrations mit Additiv oder pH-Titrations können Interaktionen zwischen Pigmenten und Additiven charakterisiert und so die elektrostatische Stabilisierung beschrieben werden. Das Zeta-Potenzial beschreibt nicht die sterische Stabilisierung, die ein weiterer wichtiger Mechanismus in wässrigen Formulierungen ist. Die sterische Stabilisierung wird nicht durch Ionen erzielt, weshalb kein Potenzial gemessen werden kann.

Sterische Stabilisierung

Die Ankergruppe des Netz- und Dispergeradditive adsorbiert wie schon zuvor auf der Oberfläche des Pigments. Im Gegensatz zur elektrostatischen Stabilisierung sind hier Seitenketten erforderlich. Die Seitenketten müssen im umgebenden Medium löslich sein. Wenn die Partikel sich einander nähern, sorgen die Seitenketten des Additivs für eine sterische Hinderung.

Die Einschränkung der Bewegungsfreiheit führt zu einer niedrigeren Entropie, wodurch eine Energiebarriere zwischen den Partikeln erzeugt wird.

Ein wichtiger Effekt der Stabilisierung ist die Reduzierung von Interaktionen zwischen Pigmentpartikeln, die andernfalls zur Flokkulierung führen würden. Diese Interaktionen schränken auch die Bewegungsfreiheit der Partikel ein und führen zu einer höheren Viskosität. Je besser die Stabilisierung, desto geringer die Interaktionen und desto niedriger die Viskosität.

Ergebnisse

Zur Herstellung der Pigmentkonzentrate wurden typische Formulierungen für wässrige, bindemittelfreie Pigmentkonzentrate für

Eisenoxidgelb und Eisenoxidrot verwendet. Es wurden verschiedene Polyacrylsalze, ein hochpolymeres Additiv und ein neues Additiv getestet (Tab. 1).

Teilchengröße und Deckvermögen

Eine typische Bautenfarbenformulierung auf Basis einer Styrolacrylatdispersion wurde mit den Pigmentkonzentraten abgetönt. Anhand von Aufzügen auf Kontrastkarten wurde das Deckvermögen durch Messung des ΔE Wertes über schwarzem und weißem Untergrund bestimmt. Je niedriger der ΔE Wert ist, desto höher ist das Deckvermögen.

Darüber hinaus wurde mithilfe der dynamischen Lichtstreuung die Partikelgrößenverteilung gemessen.

Bei Verwendung des neuen Additivs lag die Partikelgröße von Eisenoxidgelb nahe am Optimum ($\lambda/2$). In diesem Fall konnte das höchste Deckvermögen erzielt werden (Tab. 2).

Viskosität und Stabilität

Die Viskosität der Pigmentkonzentrate wurde 24 h nach Zubereitung und 2 Wochen nach Lagerung bei 50 °C gemessen. Die Messung wurde mit einem Kegel-Platte-Rheometer vorgenommen.

Die Polyacrylsalze zeigten bei beiden Eisenoxidgelbpigmenten gute Ergebnisse. Das polymere Additiv und die neue Additivstruktur führten zu einer besseren Viskositätsreduzierung. Eines der Polyacrylate zeigte Schwächen bei der Lagerstabilität des Pigmentkonzentrats. Die anderen Additive führten jeweils zu einer stabilen Viskosität, ohne dass es zum Absetzen der Pigmente kam.

Im Fall von Eisenoxidrot unterschieden sich die Ergebnisse deutlicher. Nur mit einem der getesteten Polyacrylate konnte eine ausreichende Viskositätsreduzierung erreicht werden, die nach Lagerung deutlich anstieg. Mit dem polymeren Additiv und der neuen Additivstruktur konnte eine wesentlich niedrigere Viskosität erzielt werden (Abb. 4), aber nur die neue Additivstruktur konnte langfristig eine stabile Viskosität gewährleisten.

Zeta-Potenzial

Das Zeta-Potenzial wurde in einer Suspension mit einem Pigmentgehalt von 5% gemessen. Das betreffende Additiv wurde titriert, bis ein konstantes Zeta-Potenzial erreicht wurde. Der höchste Einfluss auf das Zeta-Potenzial konnte bei einer Additivzugabe von bis zu 0,5% des Feststoffanteils der Pigmente erreicht werden. Das niedrigste Zeta-Potenzial wurde mit Polyacrylsalzen erreicht, was zeigt, dass mit Polyacrylsalzen die stärkste elektrostatische Stabilisierung erzielt werden

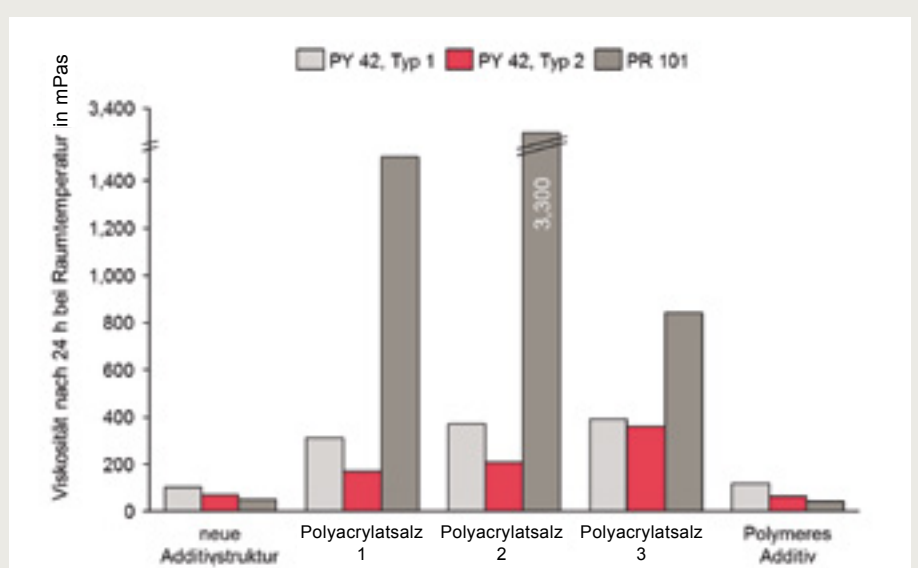


Abb. 4 // Ausgangsviskosität der Pigmentkonzentrate.

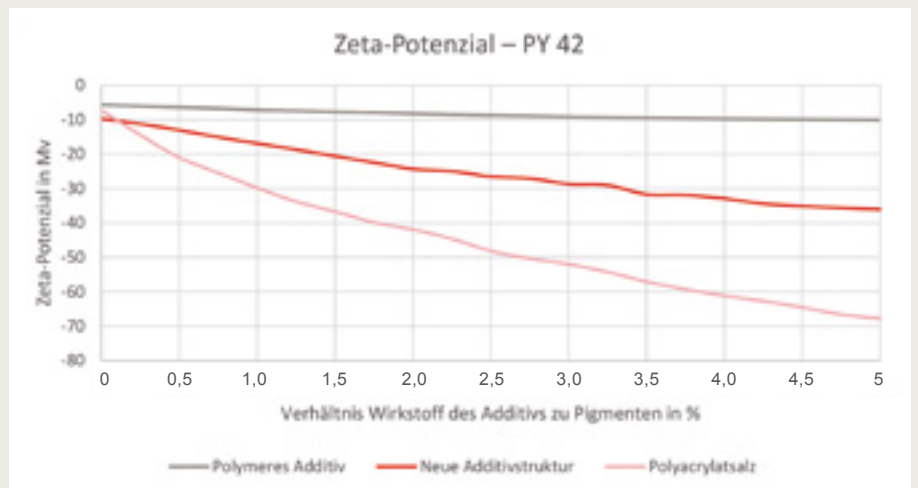


Abb. 5 // Zeta Potenzial – Eisenoxidgelb.

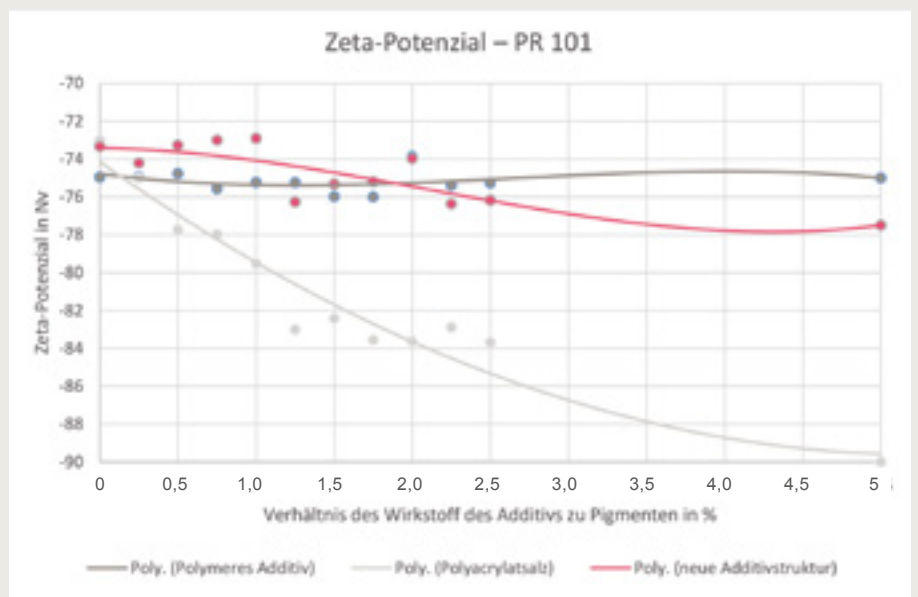


Abb. 6 // Zeta Potenzial – Eisenoxidrot.

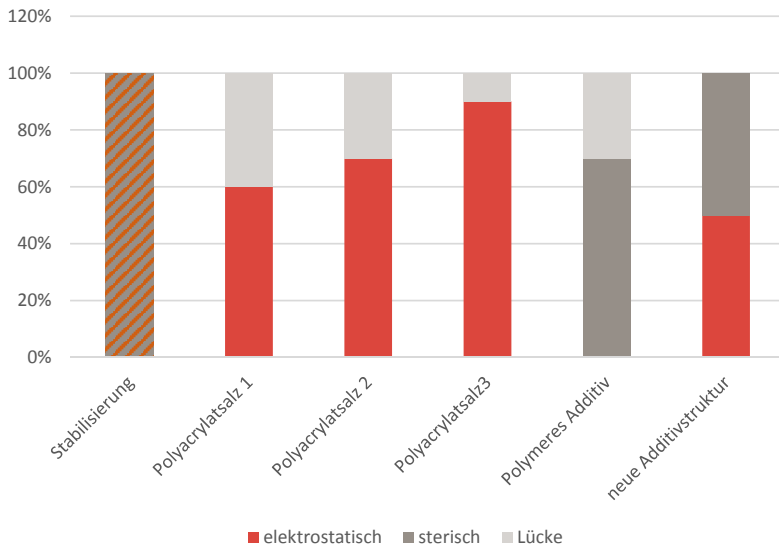


Abb. 7 // Stabilisierung von PY 42.

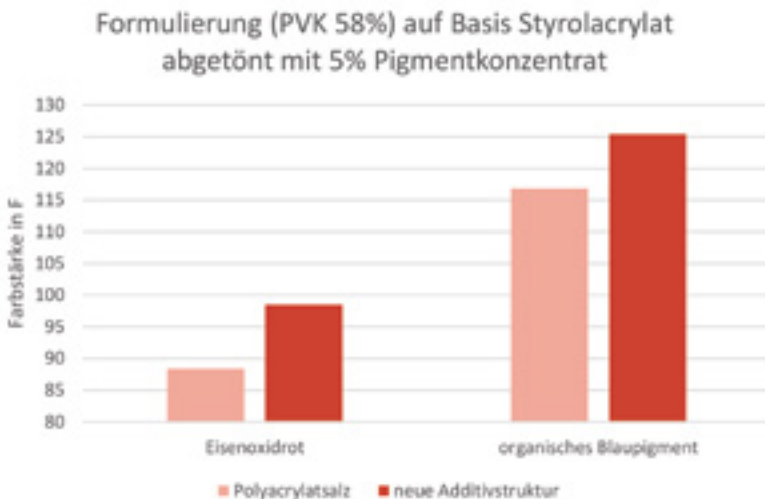


Abb. 8 // Farbpastenaufnahme (0,6 % Dispergieradditiv in der Weißbasis eingesetzt).

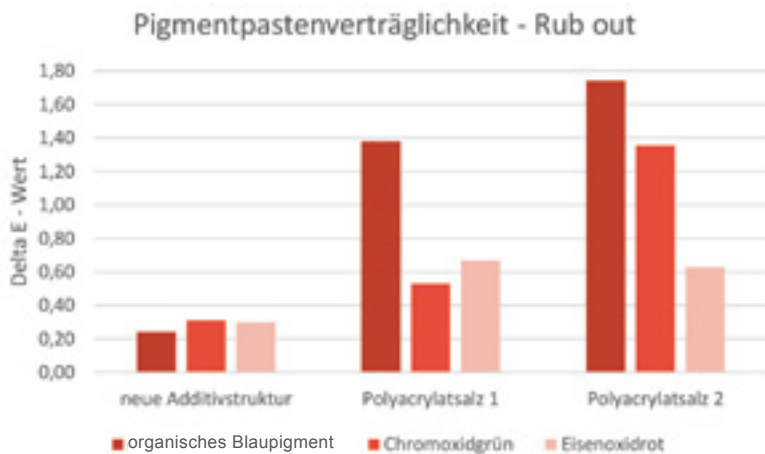


Abb. 9 // Farbpastenverträglichkeit (0,6 % Additiv in der Weißbasis auf Styrolacrylatbasis, abgetönt mit 5 % Pigmentkonzentrat).

kann. Wie erwartet wirkte sich das nichtionische polymere Additiv kaum auf das Zeta-Potenzial aus. Diese Additivklasse leistet somit keinen Beitrag zur elektrostatischen Stabilisierung. Das Zeta-Potenzial der neuen Additivstruktur lag zwischen dem der Polyacrylsalze und dem des polymeren Additivs (Abb. 5 und Abb. 6).

Es ist sichtbar, dass das Zeta-Potenzial allein nicht ausreicht, um die Ergebnisse der Viskositäts- und Stabilitätsmessung vollständig zu interpretieren. Das Zeta-Potenzial gibt keinen Aufschluss über die sterische Stabilisierung der Pigmentpartikel. Vorausgesetzt, dass die sterische Stabilisierung sich vorteilhaft auf die Leistung auswirkt, können die Ergebnisse wie folgt interpretiert werden:

Die Stabilisierung der Eisenoxidpigmente kann nicht in allen Fällen alleine durch die elektrostatische Energie erzeugt werden. In Fällen, in denen dies nicht möglich ist, ist eine zusätzliche sterische Stabilisierung erforderlich. Das neu entwickelte Additiv übertraf konventionelle Technologien nicht nur, sondern sorgte wie in Abb. 7 ersichtlich für eine zusätzliche Viskositätssenkung.

Darüber hinaus kann die neue Additivstruktur auch bei der Direktanreibung von Titandioxidpigmenten und Füllstoffen in der Weißbasis eingesetzt werden. Hier überzeugte das Additiv ebenso durch eine gute Viskositätssenkung und führte zu sehr lagerstabilen Formulierungen. Deutliche Verbesserungen konnten insbesondere bei der Farbpastenaufnahme und der Verträglichkeit mit Pigmentkonzentraten beobachtet werden (Abb. 8). Hier zeigte sich eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber den Polyacrylsalzen was sich in einer höheren Farbstärke und einem geringeren Rub-out äußerte (Abb. 9). Speziell beim Abtönen mit Pigmentkonzentraten auf Basis organischer Pigmente konnte die Farbstärke bei gleicher Einsatzmenge an Pigmentkonzentrat erheblich gesteigert werden.

Literatur

- [1] Heilen, Wernfried et al.: Additives for Waterborne Coatings
- [2] Winkler, Jochen: Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen
- [3] Brock/Groteklaes/Mischke: Lehrbuch der Lacktechnologie
- [4] The Big TEGO – Technical Background – Evonik Resource Efficiency GmbH

MARKUS VOGEL

studierte an der Hochschule Niederrhein im Bereich Farben- und Lacktechnik. Anschließend arbeitete er als Anwendungstechniker bei einem Epoxidharzhersteller. Seit 2007 war



Markus Vogel zunächst als Technical Service Manager im Bereich Bautenschutz und später im Bereich Pigment Concentrates bei Evonik tätig.

FRANK KLEINSTEINBERG

absolvierte ein Ingenieursstudium im Bereich Farben- und Lacktechnik an der Hochschule Niederrhein, nachdem er zunächst als Labormitarbeiter im Bereich Bautenschutz der ehemaligen Tego Chemie Service GmbH tätig war. Heute ist er Market Segment Manager Pigmentkonzentrate in der Business Line Coating Additives von Evonik.

DR. NINA HOPPE

studierte Chemie in Köln, Potsdam und New York.

Sie promovierte am Max-Planck-Institut in Berlin und an der Universität Toronto zum Thema „Principles of Mini-Emulsion Polymerisation“. Seit

September 2000 ist sie bei Evonik in verschiedenen Funktionen tätig.



FRANK KLEINSTEINBERG
Evoniik

„Lichtbeständigkeit wird nicht beeinflusst“

INTERVIEW // BESTÄNDIGKEITEN DES NEUEN ADDITIVS MÜSSEN DIFFERENZIIERT BETRACHTET WERDEN.

Wie entwickelt sich die Beständigkeit der Beschichtungen mit der Verwendung der neuen Additivstruktur?

Bei der Betrachtung der Beständigkeiten muss man etwas differenzieren. Die Lichtbeständigkeit wird durch das Additiv nicht beeinflusst. Wie jedes Netz- und Dispergieradditiv senkt allerdings auch „Tego Dispers 747 W“ die Wasserbeständigkeit der Farbe. Diese liegt dabei zwischen der Wasserbeständigkeit, die durch den Einsatz von Polyacrylaten und hochpolymeren Additiven erreicht werden kann. Die Scheuerbeständigkeit erreicht dennoch ein exzellentes Niveau. Bei Verwendung unseres neuen Additivs erfüllen die Farben leicht die Anforderungen für die Scheuerbeständigkeitsklasse 1.

Wenn die neue Additivstruktur in ihrem Eigenschaftsbild zwischen Polyacrylatsalzen und einem hochpolymeren Additiv beschrieben wird, was ist die grundlegende Chemie dazu?

Grundlegend kann man das neue Additiv als Polyetherphosphat beschreiben. Die Polyether-Technologie ist eine der Kernkompetenzen von Evonik am Standort Essen.

Wie lassen sich die Ergebnisse auf andere Pigmentklassen übertragen?

Das neue Additiv enthält auch pigmentaffine Gruppen für organische Pigmente. Die ersten Ergebnisse sehen vielversprechend aus. Wir sind sehr optimistisch, dass es möglich ist, eine ganze Pigmentkonzentratreihe auf das neue Additiv aufzubauen.

// Kontakt: frank.kleinsteiberg@evonik.com
Das Interview führte Kirsten Wrede.

FARBEUNDLACK // LIVE

Mehr Informationen und Daten zum Fokusthema
Bautenfarben
am 11. Januar um 11.00 Uhr

www.farbeundlack.de/live



